

# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS      R. FRESENIUS  
L. FRESENIUS

DREIUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 30 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN  
VERLAG VON J. F. BERGMANN  
1933

Die Zeitschrift für analytische Chemie  
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,  
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der  
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany





# Inhaltsverzeichnis.

## Originalabhandlungen.

|   | Seite |
|---|-------|
| Le Blanc, M. und Eberius, E., Bemerkungen zu dem Artikel von A. P. Kreschkow und W. K. Iljuchin: Eine gasvolumetrische quantitative Bestimmungsmethode für Bleidioxid . . . . .           | 447   |
| Böttger, W., Block Natalie und Michoff, M., Über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode . . . . .   | 401   |
| Bouwman, J. H. A. und Reith, J. F., Über die Jodbestimmung in Seefischen und Fischmehl . . . . .  | 102   |
| Czernotzky, A., Thalliumbestimmung in Flugstaub und anderen Materialien . . . . .   | 348   |
| Dick, J., Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Arsens als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ . . . . .  | 429   |
| Dubský, J. V. und Langer, A., Unterscheidung der drei Dissoziationsstufen der Phosphorsäure . . . . .   | 272   |
| Dubský, J. V. und Trtílek, J., Verwendung der Mercurimetrie für die Silberbestimmung . . . . .  | 345   |
| Fresenius, L. und Frommes, M., Zur Bestimmung des Berylliums . .  | 275   |
| Funk, H. und Ditt, M., Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure. II. Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Kobalts, Nickels und Kupfers . | 241   |
| Gittel, W., Stickstoffbestimmung im Kalkstickstoff bei Gegenwart von Nitrat . . . . .   | 331   |
| Grigorjeff, P. und Nastaskina, E., Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs  | 105   |
| Härdtl, H., Ein drehbarer Bürettenhalter aus Holz als Titriergestell (mit 1 Abbildung) . . . . .  | 332   |
| Jahr, H., Beitrag zur Kenntnis der gespritzten Traubenmoste (mit 1 Abbildung) . . . . .   | 81    |
| Kanewskaja, Sophia J. und Fedorowa, Alexandra M., Eine quantitative Bestimmung des Cumarins und der Melilotsäure im Melilotus officinalis . . . . .                                       | 176   |
| Korenman, I. M., Zur Steigerung der Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion auf Chrom (mit 2 Abbildungen) . . . . .  | 268   |
| Korenman, I. M., Über die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion (mit 4 Abbildungen) . . . . .  | 335   |
| Korenman, I. M., Über einige Farbreaktionen . . . . .   | 438   |
| Kreschkow, A. P. und Iljuchin, W. K., Eine gasvolumetrische quantitative Bestimmungsmethode für Bleidioxid (mit 2 Abbildungen)  | 180   |
| Krüger, A., Über einige Trennungen von Metallen der Schwefelammonium- und der Erdalkaligruppe . . . . .   | 422   |
| Lang, R., Zur jodometrischen Bestimmung von Zink nach dem Ferri-cyanidverfahren . . . . .   | 21    |
| Lang, R. und Mück, G., Jodometrische Bestimmung des Natriums als Natriumzinkuranylacetat . . . . .  | 100   |
| Lang, R. und Reifer, J., Jodometrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Zink und Aluminium nebeneinander . . . . .   | 161   |

|   |     |
|---|-----|
| Lang, R. und Zweřina, J., Maßanalytische Bestimmung von Blei nach dem Nickeldioxyd-Arsenitverfahren . . . . .                   | 248 |
| Leschewski, K., Die Analyse von reinen, synthetischen Ultramarinen .  | 273 |
| Mahr, C., Eine neue maßanalytische Wismutbestimmung . . . . .   | 433 |
| Maljaroff, K. L. und Gluschakoff, A. J., Die Löslichkeit des Calciumoxalats in einigen Salzlösungen (mit 1 Abbildung) . . . . . | 265 |
| Njegovan, V. und Marjanović, Vjera, Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen IV. . . . .                        | 353 |
| Remy, H. und Siegmund, R., Über die Bestimmung von Kalium und Natrium in Form der Sulfate (mit 2 Abbildungen) . . . . .         | 321 |
| Rewwa, F. K. und Illarionow, W. W., Quantitative Bestimmung der Jodate in Gegenwart von Hypochloriten, Bromaten und Chloraten   | 344 |
| Spacu, G. und Spacu, P., Eine neue Schnellmethode zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Wismuts . . . . .               | 260 |
| Täufel, K. und Majr, F., Zur quantitativen Ermittlung der Citronensäure durch Überführung in Aceton (mit 2 Abbildungen) . . .   | 1   |
| Toole, E., Zur Frage der polarimetrischen Bestimmung des Nicotins im Tabak und Tabakrauch . . . . .                             | 188 |
| Weissmann, G., Quantitative Bestimmung von Phenacetin, Aspirin und Antifebrin . . . . .   | 31  |
| Winkler, L. W., Jodbromzahlbestimmungen mit dem Schnellverfahren  | 172 |

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von H. Brückner. W. Forst. L. Fresenius.

|   |     |
|---|-----|
| Allgemeine Methoden (J. Green. F. H. Zschacke. J. L. Gendre. E. Rinck. E. Cornec und H. Krombach. M. Lemarchands und C. Tranchat. J. C. Harral) [mit 1 Abbildung] . . . . .   | 34  |
| Optische Methoden (L. Colombier. W. G. Eversole und R. W. Mc Lachlan. J. A. de Loureiro. H. Kleinmann. R. Tarlet und A. Goin) . . . . .   | 36  |
| Viscosimeter (C. Winning) [mit 1 Abbildung] . . . . .   | 38  |
| Literatur (W. Böttger. G. Scheibe. H. Mark. R. Ehrenberg. A. Eucken und M. Jakob. P. Gmelin. K. Freudenberg. J. Meisenheimer und W. Theilacker. K. Ziegler. P. Pfeiffer. K. Jellinek. E. Jantzen. A. Luszczak und E. Hammer. L. Heilmeyer. L. Lichtwitz, R. E. Liesegang, K. Spiro. H. Cauer. R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns und K. Schaum. H. Raudnitz. G. Jander und K. F. Jahr. F. Emich. A. Thiel und G. Wittig. W. Kossel. G. Drucker. H. Brintzinger. H. Ulich. M. Trautz. P. Walden. H. Reinboldt. R. Kremann. H. v. Halban. F. W. Sieber) . . . . . | 195 |
| Löslichkeitsbestimmungen (T. Yamamoto. H. Sobotka und J. Kahn. F. Roth) . . . . .   | 199 |
| Gasanalytische Methoden (R. Legendre. K. A. Kobe. H. Drehschmidt) [mit 2 Abbildungen] . . . . .   | 200 |
| Fällungsreaktionen (O. Ruff und E. Ascher. Z. Karaoglanov und B. Sagortschev) . . . . .   | 279 |



|   |     |
|---|-----|
| Optische Methode zum Studium reversibler organischer Oxydations-<br>Reduktionssysteme (W. H. Hunter und D. E. Kvalnes) . . .  | 282 |
| Atomgewichte (Deutsche Atomgewichts-Kommission.<br>Internationale Atomgewichts-Kommission. G. P. Bax-<br>ter, Frau P. Curie. O. Hönigschmid. P. Lebeau und<br>R. J. Meyer. H. E. Watson. R. Whytlaw-Gray, H. S.<br>Patterson und W. Cawood. O. Hönigschmid und H.<br>Striebel. G. P. Baxter und E. E. Behrens. T. Batuecas.<br>D. Le B. Cooper und O. Maass. E. Moles und M. T. Sala-<br>zar. H. S. Patterson, R. Whytlaw-Gray und W. Cawood.<br>E. Moles. G. P. Baxter und C. H. Greene. O. Hönig-<br>schmid. K. Heller und C. L. Wagner. H. V. A. Briscoe,<br>S. Kikuchi und J. B. Peel. O. Hahn) . . . . . | 358 |
| Maßanalyse (E. Roßmann. F. C. Bunge. Baader. H. Gins-<br>berg. J. Rosický und J. Tamchyna. Ö. Schewket. A.<br>Suchier. I. Tananaeff. O. Tomiček und B. Sucharda.<br>E. I. Johnson und J. R. Partington. D. Raquet. R. H.<br>Ferguson, W. Lerch und J. E. Day. J. H. van der Meulen.<br>L. A. Sarver und J. M. Kolthoff. N. H. Furman und<br>J. H. Wallace jr. R. Janssens. C. C. Lucas und E. J. King.<br>O. Tomiček und O. Pročke. J. M. Kolthoff. E. Truog.<br>J. Lukács. A. L. von Muralt. H. S. Simms). . . . .   | 362 |
| Empfindlichkeit (Fr. L. Hahn und F. Feigl) . . . . .  | 372 |
| Schmelzpunkte (H. Pélabon und Frau Laude. G. Ribaud und<br>P. Mohr). . . . .  | 372 |
| Bestimmung der Flammgeschwindigkeit (O. C. de Champfleury<br>Ellis und H. Robinson) . . . . .   | 372 |
| Verdampfung (K. Herbert. Lemarchands) . . . . .   | 372 |
| Kieselsäurefreies Porzellan (A. Damiens). . . . .   | 373 |
| Refraktometrie (J. M. Macoun. R. H. Field, M. W. Fairn<br>und J. M. Macoun. C. C. Kiplinger. A. E. Brodsky und<br>J. M. Scherschewer. W. Geffcken) . . . . .  | 448 |
| Elektrochemische Methoden (F. K. V. Koch. H. v. Wartenberg<br>und H. Schütza. G. Tammann und H. Thiele. A. Lassieur.<br>B. Cavanagh. J. C. Vogel) . . . . .   | 451 |
| Indikatoren (A. Thiel. G. F. Smith und H. H. Bliss. M. Letort.<br>E. L. Smith. I. W. Kulikow und S. W. Panowa. A. F.<br>Holleman. J. Field. G. H. Walden. L. P. Hammett und<br>R. P. Chapman. A. R. Matthis) . . . . .  | 454 |
| Destillationen (K. Fischer. K. Hickman und W. Weyerts.<br>G. A. R. Kon. O. Pankrath. H. Wolff und J. Rabinowicz.<br>W. Swietoslawski) [mit 1 Abbildung] . . . . .   | 457 |

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

|  |    |
|--|----|
| Von W. Dehio. E. Einecke. L. Fresenius. M. Frommes.<br>W. M. Hartmann. Elisabeth Kommerell. L. da Rocha-Schmidt.<br>Chrom und Vanadin (E. Zintl und Ph. Zaimis. E. Zintl und<br>G. Rienäcker) . . . . .  | 39 |
| Neuere Arbeiten über seltene Metalle (H. Gravestien. H. Behrens<br>und P. D. C. Kley. L. Moser und A. Brukl. S. Ato.<br>L. E. Porter und Ph. E. Browning. L. M. Dennis und<br>J. A. Bridgman. J. Papish und L. E. Hoag. W. Keil.<br>A. Brukl. L. Moser und F. Siegmann. H. Luckmann.<br>Julius Meyer. C. Renz. O. Brunck. A. Thiel und<br>H. Luckmann. L. M. Dennis und W. C. Geer. A. Thiel |    |

|  |     |
|--|-----|
| und H. Koelsch. F. C. Mathers. U. B. Bray und H. D. Kirschman. L. G. Kollock und E. F. Smith. A. Thiel. Wilhelm Ostwald. St. Soule. H. Baubigny. L. Moser und J. Ehrlich. S. Freed. P. W. Selwood und B. S. Hopkins. G. Autié. A. Job. G. v. Knorre. W. Biltz und H. Pieper. F. J. Metzger. G. A. Barbieri. J. Štěrba-Boehm und V. Matula. O. Tomiček. K. Someya. L. A. Sarver und P. H. M. P. Brinton. A. Aufrecht. H. Ley. E. Rimbach und A. Schubert. E. Delauney. R. W. Ball und L. F. Yntema. W. Prandtl. G. Endres. R. J. Meyer und E. Bodländer. J. H. Kleinheksel und H. C. Kremers. P. H. M. P. Brinton und C. James. L. Wöhler und M. Grünzweig. S. H. Katz und C. James. W. Prandtl und J. Lösch. W. Geilmann und K. Brüngrer. J. Papish. J. Formánek. H. Lundegårdh. G. H. Buchanan. L. M. Dennis und J. Papish. H. J. Abrahams und J. H. Müller. P. Truchot. E. B. Johnson. Ph. E. Browning und S. E. Scott. J. H. Müller. W. Pugh. E. B. Johnson und L. M. Dennis. J. K. Wood) [mit 2 Abbildungen] . . . | 109 |
| Literatur (F. Hölzl. H. v. Philipsborn. A. C. Huyse. P. Pascal) . . . . .  | 202 |
| Titan (J. W. Marden. J. C. Ghosh. H. T. Beans und Dorothea R. Mossman. J. Ciochina. K. Roesch und W. Werz. H. Mathésius. J. Arend und H. Schnellenbach. F. Spindeck. A. Angeletti. L. Moser. K. Neumayer und K. Winter. L. Moser und J. Singer. W. R. Schoeller und C. Jahn. W. R. Schoeller und H. W. Webb. A. R. Powell und W. R. Schoeller. W. R. Schoeller. H. Ginsberg. F. P. Treadwell. A. Gautier. H. Hueber) . . .   | 203 |
| Literatur (W. I. Petraschenj. L. M. Uljanischtschewa) . .  | 284 |
| Nachweis und Bestimmung des Berylliums und seine Trennung von anderen Elementen (J. M. Kolthoff. F. G. Hills. V. Lampe. H. Beckurts. F. Mayer. L. Moser und J. Singer. G. Wynkoop. L. Moser und A. Brukl. O. Ruff und E. Stephan. M. Frommes. L. Moser und M. Nießner. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi. A. Cissarz. H. Schneiderhöhn und E. Zintl. J. Kassler. G. E. F. Lundell und H. B. Knowles. H. V. Churchill. R. W. Bridges und M. F. Lee. E. Dittler und F. Kirnbauer. B. E. Dixon. W. F. Hillebrand. Noyes und Bray. L. Moser und F. List. L. Moser und W. Maxymowicz. F. Spindeck) . . . . .  | 285 |
| Uran (A. S. Russell. C. A. Pierlé. C. Ouellet. E. C. Hatt. P. F. Büchi. O. Koblic. A. Luyckx. D. T. Ewing und Mabel Wilson. N. H. Furman und I. C. Schoonover. G. E. F. Lundell und H. B. Knowles. G. Kirsch. W. F. Hillebrand. Ellen Gleditsch. C. W. Davis. E. Körner und Fr. Hecht. O. Hönigschmid und St. Horovitz. C. Ulrich. W. Steinkuhler. A. Schoep. V. A. Matula. S. Little. H. Gräven. H. de Carvalho) [mit 1 Abbildung] . . . . .  | 373 |
| Blei (L. Guzelj. N. Busvold) . . . . .   | 400 |
| Zink und Cadmium (O. Hackl. L. Dede. J. W. Springer. K. Kieper. E. Olivier. C. Boy. E. Beyne. H. Mohler und R. Widmer. Snell. C. V. Bordeianu. K. Chalupny und K. Breisch. L. L. de Koninck. A. Ludwig. E. Nyman. L. Lorek Hagen. L. R. Raymond. W. V. Brumbaugh. E. Leroy Adkins. A. Fiévet. Iw. Tananaeff. E. Knoppick. St. von Bogdandy und M. Polanyi. H. N. Merr. H. F.   |     |



|  |     |
|--|-----|
| Bradley, P. B. Sarkar und B. K. Datta-Ray. W. H. Keefe und I. L. Newell) [mit 2 Abbildungen] . . . . .   | 462 |
| Quecksilber (J. Eury, A. Pinkus und M. Katzenstein, E. Cattelain, Foerster, O. Bailly, E. P. Fenimore und E. C. Wagner, G. Mc P. Smith und W. L. Semon, E. J. Schorn und R. M. Mc Crone, J. Barceló, W. Herzog, Jean, R. Bernier und G. Péron, J. Golse und Jean, A. Delauney, A. Stock und H. Lux, A. Stock und W. Zimmermann, J. Bodnár und E. Szép) [mit 1 Abbildung] | 470 |

### III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von H. Brückner. L. Fresenius.

|  |    |
|--|----|
| Literatur (H. Bode und H. Ludwig, A. Friedrich, A. Stoll, Cl. Duval) . . . . . | 42 |
|--|----|

#### 2. Qualitative und quantitative Analyse.

|   |    |
|---|----|
| Lösungsmittel (H. H. Weber, J. Horiuti) . . . . . | 43 |
| Acetylcellulose (W. Fermazin) . . . . .           | 46 |

### IV. Spezielle analytische Methoden.

#### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von L. Fresenius. W. Fresenius. R. Strohecker.

|  |     |
|--|-----|
| Literatur (A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, H. Fincke, J. Tillmans und P. Hirsch, A. Bömer, P. Karrer, F. Mayer, J. Tillmans und R. Strohecker, E. Waldschmidt-Leitz und K. Balls, A. Scheunert, E. Rost, M. Rubner, K. Täufel, H. Holthöfer, H. Holthöfer und A. Juckenack, W. Ziegelmayer, A. Salmony) . . | 48  |
| Aräometrische Bestimmung des Alkohols (C. Luckow) . . . . .  | 50  |
| Gesamtrockenmasse und Dichte des Eiweißes (H. J. Almquist, F. W. Lorenz und B. R. Burmester) [mit 2 Abbildungen]   | 50  |
| Bleibabgabe irdener Geschirre (A. Gronover und E. Wohnlich)  | 51  |
| Untersuchung von Wabenhonig (K. Braunsdorf) . . . . .  | 51  |
| Bestimmung der diastatischen Kraft eines Malzes (F. E. B. Moritz)  | 52  |
| Bestimmung des Nitritgehaltes in den Pökelsalzen (G. Stamm)  | 52  |
| Nachweis beginnender Zersetzung des Fleisches (G. Brotzu) . .  | 52  |
| Untersuchungen über den Gehalt von Gewürzen an ätherischem Öl (Cl. Zäch) . . . . .   | 222 |
| Untersuchung von Kakao und Schokolade (Th. von Fellenberg, Th. von Fellenberg und J. Ruffy) . . . . .  | 223 |
| Bestimmung der Jodbromzahl (L. W. Winkler) . . . . .   | 226 |

#### 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von H. Brückner. W. Forst. L. Fresenius.

|  |     |
|--|-----|
| Literatur (Berl-Lunge, E. Beutel) . . . . .  | 53  |
| Brennstoffe (B. G. Šimek, P. Mahler, B. G. Šimek, J. Ludmila und B. Stančlova, F. Coufalik) . . . . .  | 54  |
| Korrosion von Werkstoffen (G. Gollnow, V. Duffek, F. Tödt, J. Cournot und M. Chaussain, L. W. Haase, E. Herzog und G. Chaudron, O. Mauermann, W. Denecke, B. E. Cohn, M. Lepingle, A. Audigé, A. R. Matthis) [mit 1 Abbildung] . . . . . | 58  |
| Glas (H. Eisenlohr und H. Diehl, R. D. Smith und P. Corbin, O. Lecher) . . . . .   | 227 |

|   | Seite |
|---|-------|
| Technische Analyse (G. Bruhns. A. Wassiljew, T. Leschtschewa und E. Stutzer. J. F. Sacher. F. H. Zschacke. O. Macchia. N. Fuchs. K. Luts. W. R. Mummery und F. Bishop. H. C. Lockwood und S. Hayes. D. Ongaro. J. D. Guthrie) . . . . . | 229   |
| Schmiermittel (E. Galle und Maria Böhm. C. A. Fosler. J. G. O'Neill. R. Levi. C. Ehlers. R. Kissling. M. Roegiers. J. Tausz und A. Staab. E. G. Boden und O. L. Maag. W. B. Hardy. J. J. Shank) . . . . .                               | 307   |
| Betriebskontrolle der Chrombäder (A. Wogrinz. W. Phanhauer) . . . . .   | 310   |
| Charakteristika für analytisch chemische Reagenzien (Komitee für analytische Reagenzien der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft) . . . . .   | 312   |
| Kapazität von Trockenmitteln, die in Gasmasken verwendet werden sollen (M. Blumer, C. J. Engelder und A. Silverman) . .   | 318   |
| Bestimmung des Reduktionswertes von Färbeküpen (J. Hausner) [mit 1 Abbildung] . . . . .   | 319   |
| Untersuchungen über die Beeinflussung der Zug-Dehnungskurve von Kautschuk durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft (R. B. Stringfield) . . . . .  | 320   |
| Untersuchungen über die Bestimmung von Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk mit 1—3% Schwefelgehalt (J. W. W. Dyer und A. R. Watson) . . . . .  | 320   |

### 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von W. Dehio. L. Fresenius.

|   |     |
|---|-----|
| Literatur (Fr. v. Bruchhausen und K. W. Rosenmund. K. H. Bauer. A. Eberhard. K. Feist. W. Herz. H. P. Kaufmann. C. A. Rojahn) . . . . . | 235 |
| Reaktionen einiger Guajakolpräparate (L. Ekkert) . . . . .  | 236 |
| Bestimmung von o-Kresol in Handelskresolen (F. M. Potter und H. B. Williams. T. T. Cocking) . . . . .                                   | 237 |

### 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von I. Abelin.

|   |    |
|---|----|
| Methoden zum Nachweis, zur Isolierung und quantitativen Bestimmung des Eiweißes, sowie seiner höheren und tieferen Abbauprodukte (V. Henriques und U. Klausen. J. Race. K. L. Zirm und J. Benedict. W. Zimmermann. G. Klein und H. Linser. L. Cuny und J. Robert. J. Robert. S. W. Cole. S. L. Leiboff und B. S. Kahn. B. Matsumoto. L. Ambard und F. Schmid. T. Teorell. S. Balachowski und B. Bruns. A. Fujita und S. Kasahara. F. Serio und S. Fiandaca. K. Lang. O. Manasse. H. Müller und H. v. Pechmann. G. Schmidt. R. Willstätter. H. Kraut und O. Erbacher. J. Sacks, A. C. Jvy, J. P. Burgess und J. E. Vandolah) . . . . . | 64 |
|---|----|

### 5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von W. Dehio.

|   |     |
|---|-----|
| Charakterisierung von Blutflecken und Nachweis ihrer Identität bei der gerichtlichen Untersuchung (R. Marcille) . . . . . | 238 |
|---|-----|



3674-  
55-  
4

# Zur quantitativen Ermittlung der Citronensäure durch Überführung in Aceton.

Von

K. Täufel und F. Mayr.

Aus dem Universitätsinstitut und der Deutschen Forschungsanstalt für  
Lebensmittelchemie in München.

[Eingegangen am 8. März 1933.]

Inhalt: 1. Bisherige Arbeiten. 2. Zur Reaktionskinetik der Überführung  
der Citronensäure in Aceton. 3. Modellversuche mit Aceton und mit Aceton-  
dicarbonsäure. 4. Ermittlung der Citronensäure durch Überführung in Aceton.  
5. Anwendung der Methodik auf Wein. 6. Zusammenfassung.

## 1. Bisherige Arbeiten.

Weniger die qualitative, als vielmehr die quantitative Ermittlung  
der Citronensäure ist es, die bei der analytischen Behandlung biologischer  
Systeme, in denen diese Säure weit verbreitet<sup>1)</sup> ist, trotz zahlreicher  
Bearbeitungen vielfach auf erhebliche Schwierigkeiten stösst. Dies  
erklärt, warum bis heute die Statistik über die mengenmäßige Verbreitung  
der Citronensäure und als Folge davon die Vorstellungen über ihre Rolle  
in der belebten Natur noch recht lückenhaft sind.

Von den bisher angegebenen Bestimmungsmethoden scheiden die  
unmittelbare titrimetrische Ermittlung sowie die gravimetrische Er-  
fassung durch Fällung als schwer lösliches Salz (z. B. Calcium-, Barium-,  
Blei- oder Cadmiumcitrat) deshalb aus, weil in den biologischen Flüssig-  
keiten meist gleichzeitig andere saure oder fällbare Bestandteile anwesend  
sind. Für diese Zwecke kommen daher meist indirekte Arbeitsverfahren  
in Betracht, die sich auf die Bestimmung eines Abbauproduktes der  
Citronensäure gründen, z. B. des Pentabromacetons, des Acetons, des  
Kohlenmonoxyds. Eine eigenartige Methode ist neuerdings von  
T. Thunberg<sup>2)</sup> angegeben worden. Sie beruht darauf, dass mittels

<sup>1)</sup> Vergl. O. Oestberg, Skand. Arch. f. Physiol. **62**, 81 (1931).  
B. Bleyer und J. Schwaibold, Milchwirtsch. Forsch. **2**, 260 (1925). F. Mayr,  
Studien über die quantitative Ermittlung der Citronensäure, insbesondere in  
biologischen Systemen. Dissertation, München 1932.

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschrift. **206**, 109 (1929); vergl. hierzu O. Oestberg,  
a. a. O. B. Scherstén, Skand. Arch. f. Physiol. **59**, 92 (1930). B. Benni,  
B. Scherstén und O. Oestberg, Biochem. Ztschrift. **223**, 443 (1930).  
H. Grönvall, Biochem. Ztschrift. **220**, 82 (1930).

eines Enzyms, der Citrico-Dehydrogenase<sup>1)</sup>, die Citronensäure dehydriert wird; der Verlauf der Dehydrierung wird mit dem vom gleichen Forscher ausgearbeiteten Methylenblauverfahren verfolgt; eigene Erfahrungen darüber fehlen.

Eine streng spezifische Reaktion, die von anderen Stoffen nicht gestört wird, stellt die von L. Stahre<sup>2)</sup> aufgefundene Überführung der Citronensäure in Pentabromaceton dar. Seit den ersten Angaben von R. Kunz<sup>3)</sup> hat man oft versucht, sie quantitativ auszugestalten. Mannigfache Arbeitsvorschriften<sup>4)</sup>, die sowohl der Art und Weise der bromierenden Oxydation als auch der Erfassung des abgetrennten Pentabromacetons gelten, sind in wiederholter Abänderung entwickelt worden. Es dürfte aber heute anerkannt sein, dass nach diesem analytischen Verfahren die Citronensäure nur partiell erfasst und dass infolge der von den Versuchsbedingungen in schwer durchsichtiger Abhängigkeit stehenden Schwankungen der Ergebnisse eine allgemein gültige Korrektur nicht angegeben werden kann<sup>5)</sup>. Hierzu vermögen wir einen weiteren Beitrag zu liefern<sup>6)</sup>.

Während bei den sonst üblichen Analysenvorschriften ausserordentlich schwankende Ergebnisse erhalten werden, gelang es uns, auf Grund des systematischen Studiums der Versuchsbedingungen eine Methode zu finden, die beim Vorliegen rein wässriger Lösungen der Citronensäure in reproduzierbarer Weise die Einwage mit einer Ausbeute von 97–98% zu erfassen ermöglicht. Bedauerlicherweise vermochten wir dieses Verfahren nicht mit der gleichen Exaktheit auf zusammengesetzte Systeme zu übertragen. Bei Anwesenheit anderer oxydierbarer Stoffe wird die Umsetzung in unkontrollierbarer Weise beeinflusst, was sich in den stark streuenden Ergebnissen deutlich auswirkt.

Auch der Reaktion nach G. Denigès<sup>7)</sup> (Überführung der Citronensäure in Acetondicarbonsäure und Erfassung der letzteren als schwer

<sup>1)</sup> Reichlich vorhanden im Samen von *Cucumis sativus*.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **36**, 195 (1897).

<sup>3)</sup> Arch. f. Chem. u. Mikroskopie **7**, 285 (1914); vergl. diese Ztschrft. **54**, 126 (1915).

<sup>4)</sup> B. G. Hartmann und F. Hillig, Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **10**, 264 (1927); **11**, 257 (1928); **13**, 99 (1930); vergl. diese Ztschrft. **82**, 473 (1930); **83**, 238 (1931). P. A. Clifford, Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **14**, 298 (1931). P. A. Kometiani, diese Ztschrft. **86**, 359 (1931). B. Bleyer und J. Schwaibold, Milchwirtsch. Forsch. **2**, 260 (1925). C. Wilhelm, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 482 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 468 (1932).

<sup>5)</sup> H. Pfab, Die Bestimmung der Citronensäure im Wein. Dissertation, Dresden 1932. W. Bartels, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 1 (1933).

<sup>6)</sup> Die Versuche wurden von Frl. I. Zimmermann ausgeführt, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

<sup>7)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **38**, 718 (1899); vergl. O. Reichard, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **51**, 274 (1926).



löslichen Quecksilbersulfat-Acetondicarbonsäure-Komplex) kommt in quantitativer Hinsicht nur eine untergeordnete Bedeutung zu. B. Bleyer und J. Schwaibold<sup>1)</sup> zeigten, dass verschiedene störende Stoffe (Phosphorsäure, Zucker, Oxalsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Gerbsäure usw.) die Anwendung des Verfahrens stark einschränken.

Aussichtsreich und in neuerer Zeit vielfach angewendet ist die indirekte Bestimmung der Citronensäure durch Überführung in Aceton, dessen mengenmäßige Erfassung entweder in Form seiner schwer löslichen Quecksilberverbindung (durch Wägung oder durch rhodanometrische Titration nach B. Bleyer und J. Schwaibold) oder durch jodometrische Titration nach J. Messinger erfolgt. Erstere Möglichkeit, die von D. Pratt<sup>2)</sup> und J. J. Willaman<sup>3)</sup> angegeben und ausgestaltet wurde, verlangt nach B. Bleyer und J. Schwaibold<sup>1)</sup> eine ziemliche Übung und ist bei Anwesenheit von Weinsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Milchsäure usw. gewissen Störungen ausgesetzt. W. Bartels<sup>4)</sup> hat dies letzthin durch neue Nachprüfungen gestützt. Für die zweite Möglichkeit, die jodometrische Ermittlung des Acetons, sind jüngst von A. I. Kogan<sup>5)</sup> sowie weiter ausgestaltet von W. Bartels<sup>4)</sup> sehr geeignete Arbeitsverfahren entwickelt worden.

Auf empirischer Grundlage stellt A. I. Kogan fest, dass bei der Oxydation einer mit Essigsäure angesäuerten (auf 50–60 *ccm* Volumen 1 *ccm* 80%ige Essigsäure), citronensäurehaltigen Untersuchungslösung unter strenger Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen bei der Destillation Aceton übergeht, aus dessen jodometrisch ermittelter Menge auf die angewendete Citronensäure zurückgeschlossen werden kann. Die bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer organischer Stoffe, besonders organischer Säuren, mitunter entstehenden flüchtigen, jodverbrauchenden Verbindungen (z. B. Acetaldehyd) werden durch eine gesonderte Oxydation mit Kaliumpermanganat, wobei das Aceton nicht angegriffen wird, unschädlich gemacht. W. Bartels<sup>4)</sup> hat dieses Verfahren einmal im Hinblick auf die eben erwähnte Entfernung fremder jodverbrauchender Stoffe sowie zum andern in der Erfassung des Acetons verbessert. Er zeigte weiter die Anwendung auf den Wein, wobei durch eine Vorfällung mit Bariumchlorid die Citronensäure vom störenden Glycerin sowie anderen störenden organischen Substanzen abgetrennt wird.

Sowohl die Arbeitsweise nach A. I. Kogan wie diejenige nach W. Bartels beruhen auf empirischer Grundlage. Das geht vor allem daraus

<sup>1)</sup> Milchwirtsch. Forsch. **2**, 260 (1925).

<sup>2)</sup> U. S. D. A. Bur. of Chem. Circ. **88**, 1 (1912); vergl. diese Ztschrft. **59**, 259 (1920).

<sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2193 (1916); vergl. diese Ztschrft. **59**, 259 (1920).

<sup>4)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 1 (1933).

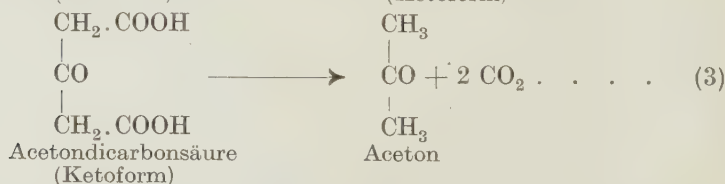
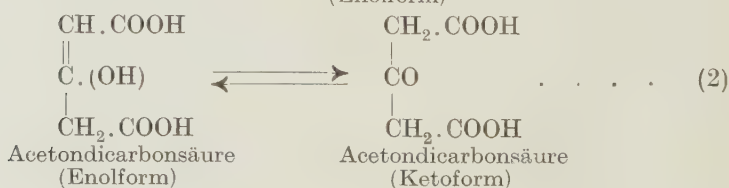
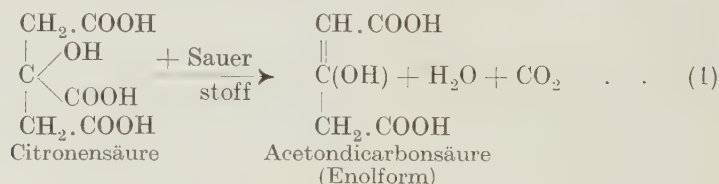
<sup>5)</sup> Diese Ztschrft. **80**, 112 (1930).

hervor, dass die Umsetzung nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt; nach A. I. Kogan entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung 3,92 *mg* Citronensäure ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) gegenüber dem theoretischen Wert von 3,5 *mg*. Es ist also mit einem Verlust von rund 12% Citronensäure zu rechnen, die bei der Oxydation nicht zu Aceton, sondern in anderer Weise umgesetzt werden. W. Bartels verlangt, dass jeweils für die angewendete Destillationsapparatur der Wirkungswert der Jodlösung gesondert in einer Versuchsreihe festzustellen ist; er findet für 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung Werte von etwa 4,04 *mg* kryst. Citronensäure.

Bei unseren Untersuchungen, die zur Zeit derjenigen von A. I. Kogan und W. Bartels schon im Gange waren, leitete das Bestreben, die Überführung der Citronensäure in Aceton zu einem stöchiometrischen Ablauf zu bringen, um auf diese Weise dem zufälligen Einfluss gewisser Versuchsbedingungen zu entgehen. Über die in dieser Richtung erzielten Ergebnisse und ihre Zusammenfassung zu einer Arbeitsvorschrift wird nachstehend berichtet.

## 2. Zur Reaktionskinetik der Überführung der Citronensäure in Aceton.

Auf Grund der Angaben des Schrifttums<sup>1)</sup> ist die Überführung der Citronensäure in Aceton in den einzelnen Abschnitten schematisch folgendermaßen zu formulieren:



Nach K. J. Pedersen<sup>1)</sup> erfolgt die Decarboxylierung der Acetondicarbonsäure zu Aceton aus ihrer Ketoform (Gleichung 3). Die daneben

<sup>1)</sup> G. Denigès, vergl. diese Ztschrft. **38**, 718 (1899). D. Pratt, a. a. O. A. Wöhlk, diese Ztschrft. **41**, 77 (1902). K. H. Meyer, Ann. der Chem. **380**, 242 (1911). K. J. Pedersen, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 2098 (1929).

vorliegende Enolform ist im Gegensatz zur Ketoform und zum Aceton als ungesättigte Verbindung sehr oxydationsempfindlich. Je grösser ihre Konzentration ist, um so grösser muss die Gefahr einer weitergehenden, destruktiven Oxydation durch das nach Gleichung (1) erforderliche Oxydationsmittel sein. Als Folge davon sind Verluste an Aceton und damit an Citronensäure zu gewärtigen. Die angeführten drei Gleichungen lassen zunächst rein theoretisch die Möglichkeiten erkennen, deren Verwirklichung erforderlich ist, wenn der Umsatz der Citronensäure stöchiometrisch ohne Nebenreaktion verlaufen soll.

a) Die Versuchsbedingungen sind dergestalt einzurichten, dass das Gleichgewicht nach Gleichung (2) möglichst rasch und weitgehend zugunsten der Ketoform der Acetondicarbonsäure verschoben wird. Dies bedeutet einmal eine Stabilisierung dieser Säure gegen weitergehenden oxydativen Angriff sowie zum andern eine Beschleunigung der Decarboxylierung zu Aceton.

b) Durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen, gegebenenfalls unter Heranziehung von decarboxylierend wirkenden Katalysatoren, ist für die Begünstigung der Kohlendioxydabspaltung zu sorgen.

c) Bei der Auswahl des Oxydationsmittels nach Art und Konzentration ist die Grösse des Oxydationspotentials zu beachten. Bei ausreichender Oxydationskapazität muss die Oxydationsintensität so bemessen werden, dass einerseits weder das Aceton noch die Acetondicarbonsäure in der Ketoform angegriffen werden, anderseits eine Zerstörung der in niedriger Konzentration zu haltenden Enolform praktisch nicht in Erscheinung tritt.

Bei den bisher angegebenen Versuchsvorschriften sind die oben umrissenen Forderungen rein erfahrungsmässig nur teilweise erfüllt; in ihrer möglichst weitgehenden Verwirklichung musste das Ziel der Untersuchung erblickt werden.

### 3. Modellversuche mit Aceton und mit Acetondicarbonsäure.

Zur Sicherstellung der bei den vorliegenden Untersuchungen anzuwendenden jodometrischen Bestimmungsweise des Acetons wurde das von J. Messinger<sup>1)</sup> angegebene Verfahren in einigen Versuchsreihen nachgeprüft. Dabei zeigte sich mit grosser Regelmässigkeit der schon wiederholt festgestellte Verlust an Oxydationsäquivalenten der alkalischen, beim Zurücktitrieren sauer gemachten Jodlösung<sup>2)</sup>; dieser Fehler wurde durch einen Blindversuch jeweils korrigiert. Sonstige Beobachtungen sind in der Arbeitsvorschrift (Abschnitt 4) berücksichtigt.

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 3366 (1888); vergl. diese Ztschrft. **29**, 696 (1890). F. Collischonn, diese Ztschrft. **29**, 562 (1890). L. F. Goodwin, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 39 (1920); vergl. diese Ztschrft. **70**, 248 (1927). I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, S. 430 (1928).

<sup>2)</sup> Vergl. hierzu besonders M. Köhne, diese Ztschrft. **88**, 161 (1932).

Im Hinblick auf den auszuarbeitenden Versuchsgang musste das Verhalten des Acetons bei der Destillation in jener oxydierenden Umgebung ermittelt werden, wie sie bei der Oxydation der Citronensäure späterhin angewendet werden sollte. Eine sehr verdünnte wässrige Acetonlösung (50 ccm) wurde mit 3 ccm einer 84%igen Phosphorsäure angesäuert und unter Erhitzen so lange mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis der Überschuss des Oxydationsmittels, bezw. der Braunstein 5 Minuten lang bestehen blieb. Im Destillat wurde das Aceton jodometrisch ermittelt. Aus den in der Tabelle 1 zusammengestellten Werten

Tabelle 1.  
Die Beständigkeit des Acetons gegenüber  
Kaliumpermanganatlösung.

| Nr. des Versuchs | Konz. der Kaliumpermanganatlösung <sup>1)</sup> | Relative Ausbeute an Aceton |
|------------------|---|-----------------------------|
|                  | %   | %                           |
| 1                | —   | 100,0                       |
| 2                | 0,05  | 99,4                        |
| 3                | 0,4   | 96,5                        |
| 4                | 1,0   | 92,8                        |

ergibt sich, dass unter den gewählten Bedingungen bei Anwendung einer 0,05%igen Lösung von Kaliumpermanganat das Aceton praktisch oxydationsfest ist<sup>2)</sup>, dass es aber bei höherer Konzentration des Oxydationsmittels angegriffen wird. Wenn im vorliegenden Fall auch die Acidität der Lösung etwas übertrieben hoch gewählt wurde, so dürfte trotzdem die Tabelle 1 zeigen, dass bei der Arbeitsweise nach A. I. Kogan unter Anwendung einer 1,5%igen Permanganatlösung immerhin mit einer beginnenden Oxydation des Acetons gerechnet werden kann.

Zum Studium des Verhaltens der Acetondicarbonsäure unter den hier zu betrachtenden Bedingungen wurde diese Säure nach D. S. Jerdan<sup>3)</sup> sowie nach R. Willstätter und A. Pfannenstiel<sup>4)</sup> aus Citronensäure dargestellt; die Reinheit des Präparates wurde festgestellt.

Ähnlich wie oben beschrieben, wurden 50 ccm einer verdünnten wässrigen Lösung von Acetondicarbonsäure in der gleichen Destillationsapparatur mit 3 ccm einer 84%igen Phosphorsäure angesäuert und unter

<sup>1)</sup> Bei Versuch 1 wurde, um die Bedingungen unverändert zu lassen, an Stelle der Kaliumpermanganatlösung eine entsprechende Menge destilliertes Wasser zugegeben.

<sup>2)</sup> Vergl. auch R. Kuhn und H. Roth, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1285 (1932).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **75**, 808 (1899).

<sup>4)</sup> Ann. der Chem. **422**, 5 (1921).



möglichst gleichmäßigem Zutropfen<sup>1)</sup> von Kaliumpermanganatlösung (in 1 Sekunde etwa 1 Tropfen) destilliert, bis der Überschuss des Oxydationsmittels 5 Minuten lang bestehen blieb. Im Destillat wurde das durch Decarboxylierung aus Acetondicarbonsäure entstandene Aceton jodometrisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt, in der gleichzeitig Versuche mit Aceton zum Vergleich angegeben sind.

Tabelle 2.  
Einfluss des Oxydationsmittels auf Aceton und auf  
Acetondicarbonsäure.

| Konzentration der<br>Permanganatlösung<br>% | Aus der gefundenen Menge Aceton berechnete<br>Ausbeute an |                          |
|---|---|--------------------------|
|   | Aceton<br>%   | Acetondicarbonsäure<br>% |
| 0,05  | 99,4  | 61,4                     |
| 1,0   | 92,8  | 19,0                     |

Es geht daraus hervor, dass schon bei einer Konzentration der Permanganatlösung von 0,05%, bei der sich das Aceton als praktisch oxydationsfest erweist, fast 40% der Acetondicarbonsäure zerstört werden. Dieses bei der Überführung der Citronensäure in Aceton auftretende Zwischenprodukt gibt sich mithin als eine sehr labile Verbindung zu erkennen, und die Bestrebungen zum Ausbau der quantitativen Methodik müssen vor allem an dieser Stelle einsetzen.

Die wichtigste Möglichkeit zur Herabsetzung der im oxydierenden Milieu drohenden Zersetzung der Acetondicarbonsäure besteht zweifellos in einer Verkleinerung des Oxydationspotentials auf den geringsten Wert, der gerade noch ausreichend ist, um die erforderliche Oxydation der Citronensäure zu gewährleisten. Da ein hierfür besonders geeignetes Oxydationsmittel nicht gefunden wurde, blieben wir beim Kaliumpermanganat. Im Hinblick auf die Ermittlung der Citronensäure in Systemen, bei denen vielfach noch andere oxydierbare Stoffe anwesend sind, kann man mit der Konzentration der Permanganatlösung nicht unter eine gewisse Grenze herabgehen, da sonst die Versuchsdauer zeitlich zu sehr ausgedehnt wird. Die früher schon angewendete Konzentration von 0,05% dürfte in dieser Beziehung gerade noch geeignet sein.

<sup>1)</sup> Die Zugabe des Permanganats begann schon in der Kälte. Diese Maßnahme war aus folgenden Gründen erforderlich. Es zeigte sich, dass, wenn die Oxydation erst nach Beginn des Siedens einsetzte, fast die gesamte Acetondicarbonsäure schon zu Aceton und Kohlendioxyd zersetzt war, ein Einfluss des Permanganats auf diese Säure also nicht oder nur unwesentlich in Erscheinung treten konnte.

Eine zweite Möglichkeit zur Variierung der Grösse des Oxydationspotentials ist die Veränderung der Wasserstoff-Ion-Konzentration. Sie wirkt sich, wie die folgenden Erörterungen zeigen, vor allem in zweifacher Hinsicht aus.

In wässriger Lösung gibt sich das Vorliegen der Enolform der Acetondicarbonsäure durch den positiven Ausfall der Eisenchloridreaktion (tief violettrote Farbe) zu erkennen<sup>1</sup>). Jede Verschiebung des obwaltenden Gleichgewichtes nach der Seite der Ketoform bedeutet aber, wie früher schon erwähnt, eine Stabilisierung gegen oxydierende Einflüsse. In dieser Richtung angestellte Versuche lehrten, dass die Ketoform durch folgende Umstände begünstigt werden kann:

- a) durch Erhöhung der Temperatur;
- b) durch Steigerung der Wasserstoff-Ion-Konzentration; bei Zugabe von starker Säure verläuft die Eisenchloridreaktion negativ, die Konzentration an Enolform ist demnach praktisch gleich Null;
- c) durch rasche Decarboxylierung der Acetondicarbonsäure, z. B. durch heftiges Sieden. Decarboxylierend wirkende Katalysatoren würden sich ähnlich vorteilhaft auswirken;
- d) durch Auswahl besonders geeigneter Lösungsmittel.

Von diesen vier Faktoren sind die unter a) und c) (rasches Sieden) genannten in den bisherigen Versuchsvorschriften für die Ermittlung der Citronensäure schon berücksichtigt; die unter d) erwähnte Angabe eines ausgewählten Lösungsmittels hat, da man auf Wasser festgelegt ist, praktisch keine Bedeutung. Es bleiben somit zur kritischen Überprüfung einmal die Variierung der Wasserstoff-Ion-Konzentration und zum andern die Anwendung decarboxylierend wirkender Katalysatoren.

Während  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Ketosäuren relativ haltbar sind, unterliegen die  $\beta$ -Verbindungen im freien Zustand sehr leicht der Decarboxylierung. Aus Untersuchungen von K. Fajans<sup>2</sup>) sowie von K. J. Pedersen<sup>3</sup>) ist zu schliessen, dass die Abspaltung von Kohlendioxyd vorzugsweise aus der Ketoform erfolgt. Eine Erhöhung der Wasserstoff-Ion-Konzentration begünstigt also, wie schon erwähnt, nicht allein die Ausbildung der Ketoform, sondern auch die Decarboxylierung. Diese im Hinblick auf die Überführung der Citronensäure in Aceton analytisch wertvolle Möglichkeit findet jedoch bald eine Grenze. Denn einmal hat E. O. Wiig<sup>4</sup>) ermittelt, dass die Verkleinerung des Wasserstoffexponenten

---

<sup>1</sup>) Nach K. H. Meyer [Ann. der Chem. **380**, 242 (1911)] ist beim flüssigen Diäthylester der Acetondicarbonsäure die Enolform zu 16,8% anwesend.

<sup>2</sup>) Ztschrft. f. physik. Chem. **73**, 25 (1910).

<sup>3</sup>) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 2098 (1929).

<sup>4</sup>) Journ. Physical Chem. **32**, 961 (1928).

unter einen gewissen Wert herunter die Decarboxylierungsgeschwindigkeit wieder herabsetzt; nach K. J. Pedersen ist diese Tatsache dadurch zu erklären, dass die undissoziierte Acetondicarbonsäure, die bei höherer Wasserstoff-Ion-Konzentration in vermehrter Menge vorliegt, der Kohlendioxydabspaltung schwerer zugänglich ist als ihr Anion. Zum andern aber bedeutet die Erhöhung der Wasserstoff-Ion-Konzentration bei gleichbleibender Konzentration des Oxydationsmittels eine Erhöhung des Oxydationspotentials, wodurch die Gefahr der destruktiven Zerstörung der Acetondicarbonsäure wesentlich gesteigert wird.

Was schliesslich die Anwendung von decarboxylierend wirkenden Katalysatoren anlangt (z. B. Anilin, p-Toluidin, Phenylhydrazin, Nicotin usw.), so leuchtet ein, dass diese unter den bei der Überführung der Citronensäure obwaltenden Verhältnissen durch Oxydation selbst zerstört und dadurch unwirksam werden oder sogar Zersetzungsprodukte liefern, die bei der späteren jodometrischen Ermittlung des Acetons Störungen verursachen können. Als vorteilhaft hat sich die Anwendung von Tonscherben als Siedesteinchen bewiesen; es wird dadurch ein wenn auch nur kleiner positiver katalytischer Effekt in bezug auf die Kohlendioxydabspaltung ausgelöst.

Zusammenfassend sind aus den obigen reaktionskinetischen Betrachtungen folgende Schlüsse für die Ermittlung der Citronensäure durch Überführung in Aceton zu ziehen. Es muss eine optimale Wasserstoff-Ion-Konzentration geben, bei der einerseits die Verluste an Aceton durch Oxydation der intermediär gebildeten Acetondicarbonsäure ein Minimum werden, während anderseits die Decarboxylierung sehr rasch verläuft. Über solche an Citronensäure ausgeführte Versuche berichtet der folgende Abschnitt.

#### 4. Ermittlung der Citronensäure durch Überführung in Aceton.

a) Einfluss der Wasserstoff-Ion-Konzentration. Ein Destillationskolben (200 *ccm* Inhalt) wurde mit 10 *ccm* Lösung, enthaltend etwa 40 *mg* Citronensäure, 25 *ccm* Phosphorsäure wechselnder Konzentration, 15 *ccm* destilliertem Wasser und einigen Siedesteinchen beschickt. Zur zum Sieden erhitzten Flüssigkeit liess man aus einem Tropftrichter eine 0,05%ige wässrige Kaliumpermanganatlösung langsam zutropfen (1 Tropfen in der Sekunde). Es wurde destilliert, bis die Farbe des Permanganats, bzw. der ausgeschiedene Braunstein 5 Minuten lang bestehen blieb. Im Destillat wurde das Aceton jodometrisch ermittelt; 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht dem theoretischen Wert von 3,201 *mg* Citronensäure ( $C_6H_8O_7$ ), bzw. 3,501 *mg* krystallisierter Citronensäure ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ).

Unter Konstanthaltung aller sonstigen Bedingungen wurde die Wasserstoff-Ion-Konzentration bei diesen Versuchen dadurch systematisch

variiert, dass wässrige Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration Anwendung fanden. In Abb. 1 (obere Kurve) sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe graphisch dargestellt; auf der Abszisse sind die  $p_H$ -Werte, auf der Ordinate die Ausbeuten an Citronensäure in Prozent der Einwage aufgetragen.

Der theoretischen Voraussage entsprechend, existiert ein begrenzter Bereich von  $p_H \sim 1,9$  bis  $p_H \sim 2,3$ , innerhalb dessen der Oxydationsverlust auf ein Minimum sinkt. Während unterhalb  $p_H = 1,9$  infolge des zu hohen Oxydationspotentials die intermediär auftretende Acetondicarbonsäure erheblich oxydiert wird, was Verluste an Citronensäure verursacht, ist oberhalb  $p_H = 2,3$  die Wasserstoff-Ion-Konzentration offensichtlich nicht gross genug, um die zur raschen Decarboxylierung und zur Verhinderung der destruktiven Oxydation erforderliche Ver-

schiebung des Gleichgewichtes nach der Ketoseite der Acetondicarbonsäure zu bewirken.

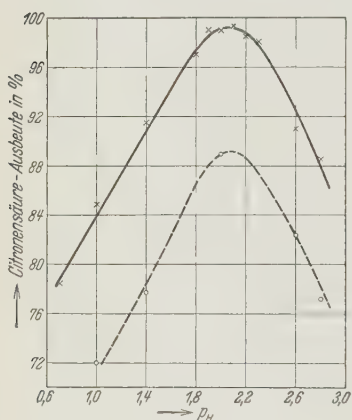


Abb. 1.

Abhängigkeit der Ausbeute an Citronensäure von der Wasserstoff-Ion-Konzentration.

D. S. Pratt<sup>1)</sup> schreibt in seiner Arbeitsweise vor, dass das citronensäurehaltige Material auf 50 ccm Volumen mit 3–5 ccm sirupöser Phosphorsäure zu versetzen ist. J. J. Willaman<sup>2)</sup> verwendet 60 ccm 6%ige Phosphorsäure. Soweit sich beurteilen lässt, liegt bei diesen Autoren ein  $p_H \sim 1$  vor. Man ist damit also vom günstigsten Punkt der Wasserstoff-Ion-Konzentration weit entfernt, und die Verluste an Citronensäure nehmen nicht wunder. A. I. Kogan<sup>3)</sup> kommt empirisch durch die Verwendung der Essigsäure der optimalen Acidität etwas näher; die obwaltende

Wasserstoff-Ion-Konzentration dürfte bei ihm wohl mit  $p_H \sim 2,7$  anzunehmen sein. So erklären sich die nach diesem Verfahren erhaltenen und von W. Bartels<sup>4)</sup> bestätigten guten Resultate. Die Essigsäure aber ist offensichtlich infolge ihrer Flüchtigkeit und der dadurch beim Destillieren eintretenden Veränderung der Wasserstoff-Ion-Konzentration nicht besonders geeignet. Wir suchten diese Unzulänglichkeiten durch Anwendung eines Puffers zu umgehen. An letzteren waren folgende Anforderungen zu stellen:

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Diese Ztschrft. 80, 112 (1930).

<sup>4)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 65, 1 (1933).



- $\alpha$ ) Der Wasserstoffexponent soll bei  $p_H \sim 2,0$  liegen.
- $\beta$ ) Um während der Destillation Verschiebungen zu vermeiden, muss der Puffer eine ausreichend grosse Kapazität besitzen.
- $\gamma$ ) Der Puffer darf weder oxydierbar sein noch beim Erhitzen flüchtige Komponenten entweichen lassen.
- $\delta$ ) Der Puffer muss leicht zugänglich sein.

Auf Grund physikalisch-chemischer Überlegungen erwies sich hierfür die Phosphorsäure als geeignet; ihre Dissoziationskonstante auf der ersten Stufe ist  $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ , ihr Säureexponent also  $p_K = 1,96$ . Da ihre Dissoziationskonstante auf der zweiten Stufe rund fünf Zehnerpotenzen ( $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$ ) kleiner ist, braucht man von dieser Seite her einen Einfluss nicht zu fürchten. In verdünnter Lösung kann man erwarten, dass die als einbasisch betrachtete Phosphorsäure bei hälftiger Neutralisation, d. h. wenn ein äquimolekulares Gemisch aus freier Säure und primärem Salz ( $KH_2PO_4$ ) vorliegt, ein  $p_H \sim 2$  besitzt. Der Versuch bestätigte dies; die entsprechende Lösung zeigte  $p_H = 1,9$ , gemessen mit der Chinhydron-Elektrode.

Es ist bekannt, dass die Pufferkapazität<sup>1)</sup> des Gemisches einer Säure mit ihrem Salz das Maximum erreicht, wenn die Säure gerade zur Hälfte neutralisiert ist; dies ist im vorliegenden Fall angenähert erfüllt. Ein äquimolekulares Gemisch aus Phosphorsäure und primärem Kaliumphosphat stellt somit einen den oben angegebenen vier Forderungen entsprechenden Puffer dar.

Zwecks seiner Herstellung löst man  $\frac{1}{2}$  Mol = 49,03 g Phosphorsäure [100%ig<sup>2)</sup>] und  $\frac{1}{2}$  Mol = 68,08 g primäres Kaliumphosphat<sup>3)</sup> mit Wasser zu 1 Liter auf. Diese starke Lösung, die unverdünnt ein  $p_H \sim 1,7$  zeigt, wird bei der Destillation mindestens 5fach verdünnt und erreicht dann das  $p_H \sim 2,0$ .

b) Einfluss der Konzentration der Permanganatlösung. Die bisher in Anlehnung an andere Versuchsvorschriften (B. Bleyer und J. Schwaibold) gewählte Konzentration der wässrigen Permanganatlösung (0,05%) macht infolge dieses geringen Gehaltes eine lange Dauer der Oxydation erforderlich. Es war daher zu untersuchen, ob nicht durch mäßiges Steigern der Konzentration, was gleichbedeutend mit

---

<sup>1)</sup> Vergl. I. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbenindikatoren, 2. Aufl., S. 23 (1923).

<sup>2)</sup> Der Gehalt der konz. reinen Phosphorsäure des Handels wurde durch acidimetrische Titration mit Methylorange als Indikator ermittelt; Übergangsfarbe (durch eine wässrige, mit Methylorange versetzte Lösung von primärem Kaliumphosphat dargestellt) tritt auf, wenn die Neutralisation der Phosphorsäure in der ersten Stufe erreicht ist.

<sup>3)</sup>  $KH_2PO_4$  nach S. P. L. Soerensen.

einer Erhöhung des Oxydationspotentials ist, eine Abkürzung der oxydierenden Destillation erreicht werden kann. Zu diesem Zweck wurden in der oben schon beschriebenen Weise Versuche mit 0,1%iger Permanganatlösung ausgeführt. Bei  $p_H \sim 1,9$  trat hierbei ein Verlust von 1,5% Citronensäure ein.

Es war fernerhin von Interesse festzustellen, ob die Verluste bei höherer Permanganat-Konzentration vielleicht durch eine Änderung der Wasserstoff-Ion-Konzentration der zu destillierenden Lösung ausgeglichen werden können. Unter Anwendung einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat wurden dabei die S. 10 in Abb. 1 (untere Kurve) graphisch dargestellten Ergebnisse erhalten. Es geht daraus hervor, dass die Ausbeuten stark sinken, dass aber die optimalen Ergebnisse wieder bei  $p_H \sim 2$  erhalten werden.

Diese Beobachtungen lassen sich mit den früheren reaktionskinetischen Betrachtungen in Zusammenhang bringen. Die Grösse der Wasserstoff-Ion-Konzentration wirkt sich danach in prinzipieller Weise vor allem in einer Beeinflussung des Keto-Enol-Gleichgewichtes der intermediär gebildeten Acetondicarbonsäure aus. Wenn nämlich die Wasserstoff-Ion-Konzentration allein die Bedeutung hätte, ein bestimmtes optimales Oxydationspotential hervorzubringen, dann wäre bei Anwendung einer höheren Permanganat-Konzentration eine analog gute Ausbeute an Citronensäure bei entsprechend herabgesetzter Wasserstoff-Ion-Konzentration zu erwarten. Dies tritt aber nach Abb. 1 (untere Kurve) nicht ein. Im weniger sauren Gebiet muss demnach die Konzentration der gegen oxydative Einflüsse sehr empfindlichen Enolform der Acetondicarbonsäure relativ gross sein. Diese Erörterung lehrt, dass somit von den zwei in Betracht kommenden Variablen, nämlich der Wasserstoff-Ion- und der Permanganat-Konzentration, die erstere gleichsam innerhalb enger Grenzen festgelegt ist. Damit ist aber auch die zweite Variable nicht mehr frei wählbar. Deshalb wurde bei den Versuchen die 0,05%ige wässrige Lösung von Kaliumpermanganat beibehalten.

Die von A. I. Kogan sowie von W. Bartels benutzte 1,5%ige Permanganatlösung wirkt sich tatsächlich in erheblichen Verlusten an Aceton und damit an Citronensäure aus; nach ersterem Autor entspricht, wie schon erwähnt, 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung 3,92 *mg* krystallisierter Säure ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) gegenüber dem theoretischen Wert von 3,501 *mg*. Ein ähnliches Ergebnis findet W. Bartels.

c) Die verwendete Apparatur. Die nachstehend beschriebene und in Abb. 2 schematisch dargestellte Apparatur hat sich nach wiederholten Änderungen auf Grund der experimentellen Prüfungen bei den Versuchen bewährt. Der Destillationskolben (a) aus Jenaer Glas (250 *ccm*



Inhalt) ist unter Verwendung eines Glasschliffs<sup>1)</sup> (b) verbunden mit einem Destillationsaufsatz, bestehend aus einem Tropftrichter (c) mit Glashahn und aus einer Kugel (d), die das Überspritzen von Flüssigkeitsteilchen verhindern soll. Das Ablaufrohr (e) des Tropftrichters ist in den erweiterten Teil des Destillationsrohres, das die Fortsetzung des hohlen Glasschliffstopfens (b) bildet, eingeführt und verschmolzen, so dass man während der Destillation Flüssigkeit in den Kolben fließen lassen kann. Oberhalb dieser Stelle befindet sich im aufsteigenden Destillationsrohr (f), das nicht zu eng sein darf, die erwähnte Kugel (d). Anschließend daran biegt das Rohr schräg seitlich nach abwärts, um nach nochmaliger Biegung zur Senkrechten in einen Schlangenkühler (g) einzumünden; auch an dieser Stelle ist eine Glasschliffverbindung angebracht. Zwecks leichter Reinigung und um die durch die Glasschliffe bewirkte Starrheit der Apparatur etwas zu mildern, ist die Destillationsröhre im schräg abfallenden Teil durch die Glasschliffverbindung (h) unterbrochen. Am Kühlerende wird (ebenfalls mit Glasschliff) ein Vorstoss (i) angesetzt, dessen Rohr in die in der Vorlage (k) befindliche Flüssigkeit eintaucht. Die Vorlage (Sendtner-, bzw. Erlenmeyer-Kolben), die während des Versuches gekühlt werden soll, ist mittels Gummistopfens mit dem Vorstoss verbunden.

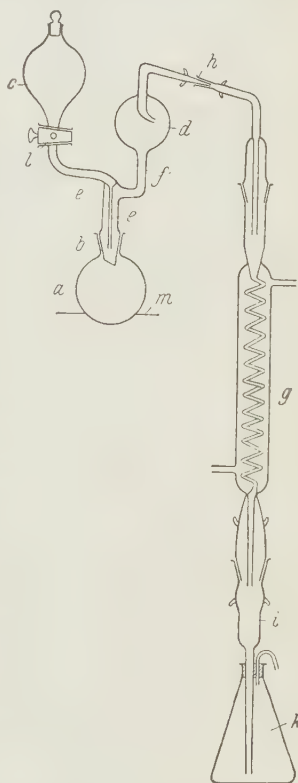


Abb. 2.

Es ist sehr zweckmäßig, wenn überall Normalschliffe verwendet werden, um bei Bruch die Möglichkeit des Auswechselns zu haben. Um das Zutropfen der Permanganatlösung bequem und fein regulieren zu können, empfiehlt es sich, das Loch des Glashahnzapfens (l) mit einer Dreikantfeile auf beiden Seiten in entsprechend gleichmäßig (Richtung senkrecht zur Zapfenlänge) verlaufender Weise einzufeilen. Das Rohr des Tropftrichters soll ferner an der Spitze sehr eng<sup>2)</sup> auslaufen. Der

<sup>1)</sup> Es hat sich wiederholt gezeigt, dass Gummistopfen zur Ursache von Fehlern werden können, indem sie entweder Aceton aufnehmen oder infolge undichten Verschlusses (besonders bei alten Stopfen) entweichen lassen.

<sup>2)</sup> Im Verein mit der sehr verdünnten (0,05%igen) Kaliumpermanganatlösung wird es dadurch möglich, die Oxydationsflüssigkeit in langsamer Tropfenfolge gleichmäßig zuzusetzen, während bei Anwendung der 1,5%igen Permanganatlösung nach A. I. Kogan und W. Bartels alle 5 Minuten je 10 Tropfen während des Siedens hinzugefügt werden müssen.

Destillationskolben sitzt zweckmäßig auf einer Asbestplatte (m), die mit einer entsprechenden Öffnung versehen ist. Der verwendete Schlangenkühler besitzt eine Länge von rund 30 cm.

d) Arbeitsvorschrift. Erforderliche Lösungen.

1. 0,05%ige Kaliumpermanganatlösung.
2. Pufferlösung: 49,03 g Phosphorsäure [ $100,0\%ig^1$ ] und 68,08 g primäres Kaliumphosphat (nach S. P. L. Soerensen) in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
3. Etwa 2 n-Kalilauge.
4. 0,1 n-Jodlösung.
5. 0,1 n-Thiosulfatlösung.
6. Etwa 25%ige Schwefelsäure.
7. Etwa 1%ige Stärkelösung.

Ausführung. Man gibt die citronensäurehaltige Untersuchungsflüssigkeit in den Destillationskolben und versetzt mit so viel Wasser, dass das Gesamtvolumen zwischen 50—100 ccm beträgt. Auf je 50 ccm Volumen rechnet man 2—3 ccm Pufferlösung. Ferner werden einige Siedesteinchen (Tonscherben) zugegeben. Der Normalschliffkolben (an der Schliffstelle am besten nicht eingefettet, sondern nur angefeuchtet) wird unter leichtem Druck an den Destillationsaufsatz gedreht. Der Tropftrichter wird mit 0,05%iger Kaliumpermanganatlösung, die mit Eis gekühlte Vorlage mit einer genau abgemessenen Menge Kalilauge (weil der Jodverbrauch derselben im Blindversuch ermittelt werden muss) beschickt (etwa 15 ccm). Dann wird zum Sieden erhitzt. Erst nachdem die Luft vertrieben ist, öffnet man vorsichtig den Hahn des Tropftrichters und lässt die Permanganatlösung (etwa 1 Tropfen in der Sekunde) zur Destillationsflüssigkeit treten. Das Eintropfen, von dem das Ergebnis stark abhängig ist, darf nur so rasch vor sich gehen, dass bis zum Einfallen des nächsten Tropfens Entfärbung eingetreten ist. Man oxydiert so lange, bis die Permanganatfarbe, bzw. der ausgeschiedene Braunstein mindestens 5 Minuten lang bestehen bleibt. Ohne weiteren Zusatz von Permanganat wird nun die Destillation sicherheitshalber noch 15—20 Minuten fortgesetzt. Beim Abbrechen derselben ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit aus der Vorlage nicht zurücksteigt. Der Kühler wird mit destilliertem Wasser in die Vorlage hinein nachgespült. Im Destillat wird das Aceton jodometrisch bestimmt.

Zu diesem Behuf gibt man zu der acetonhaltigen alkalischen Lösung tropfenweise unter beständigem Umschütteln so viel 0,1 n-Jodlösung, dass nach Beendigung des Umsatzes mindestens  $\frac{1}{5}$  der angewendeten Menge im Überschuss bleibt<sup>2</sup>). Dann wird der Kolben verschlossen etwa

<sup>1</sup>) Bezw. die entsprechende Menge eines schwächeren Präparates.

<sup>2</sup>) Wenn die erwartete Menge Citronensäure 25 mg nicht übersteigt, reichen 10 ccm 0,1 n-Jodlösung aus; in anderen Fällen muss die Zugabe entsprechend erhöht werden.

20–30 Minuten<sup>1)</sup> unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Hernach säuert man mit der 25%igen Schwefelsäure (etwa 8–10 *ccm*) an und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung nach Zugabe von 2–3 *ccm* Stärkelösung zurück. Der Blindwert der verwendeten Kalilauge ist in Rechnung zu stellen.

Berechnung. Die Berechnung gründet sich auf den stöchiometrischen Umsatz:

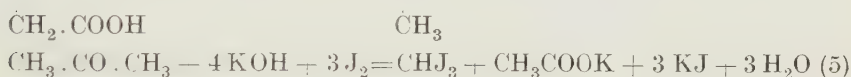
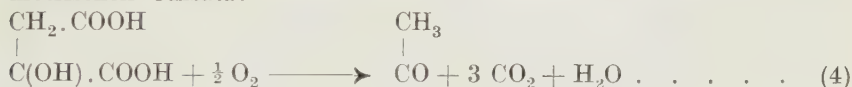


Tabelle 3.

Bestimmung der Citronensäure nach der Acetonmethode.

| Citronensäure,<br>vorgelegt<br><i>mg</i> | Verbrauch an<br>0,1 n-Jodlösung<br><i>ccm</i> | Citronensäure, gefunden |               |
|--|---|-------------------------|---------------|
|  |   | <i>mg</i>               | Ausbeute<br>% |
| 119,40                                   | 34,35   | 120,23                  | 100,7         |
| 79,60                                    | 22,76   | 79,66                   | 100,1         |
| 79,60                                    | 22,77   | 79,69                   | 100,1         |
| 39,80                                    | 11,31   | 39,58                   | 99,5          |
| 39,73                                    | 11,35   | 39,72                   | 99,9          |
| 19,90                                    | 5,69  | 19,90                   | 100,0         |
| 19,09 <sup>2)</sup>                      | 5,43  | 19,00                   | 99,5          |
| 7,63                                     | 2,18  | 7,63                    | 100,0         |
| 7,63                                     | 2,17  | 7,59                    | 99,5          |
| 5,62                                     | 1,59  | 5,58                    | 99,1          |

Es entspricht somit 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung 3,201 *mg* Citronensäure, bezw. 3,501 *mg* kryst. Citronensäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). In der obigen Tabelle 3 sind als Beleg aus der grossen Zahl der Versuche einige Ergebnisse zusammengestellt. Sie zeigen, dass bis herab zu etwa 5 *mg* Citronensäure<sup>3)</sup> die Ausbeute befriedigend ist. Geht man in der Menge noch weiter herab, dann muss man, worüber noch berichtet werden wird, zur

<sup>1)</sup> Bei kleinen Mengen Citronensäure muss man zur Vervollständigung des Umsatzes des Acetons zu Jodoform länger stehen lassen; in diesem Fall ist intensives Schütteln von Vorteil.

<sup>2)</sup> Die folgenden 4 Bestimmungen wurden von Herrn K. Schoierer ausgeführt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken.

<sup>3)</sup> 5 *mg* Citronensäure entsprechen einem Verbrauch von etwa 1,4 *ccm* 0,1 n-Jodlösung. Da diese Menge durch Differenzbildung zwischen der angewendeten und der nach dem Versuch hinterbliebenen Menge Jodlösung bestimmt wird, ist das Ergebnis zumal mit Feinbürette recht gut reproduzierbar.

Erzielung der gleichen Genauigkeit eine 0,05 n- oder 0,033 n-Jod- und Thiosulfatlösung verwenden.

### 5. Anwendung der Methodik auf Wein.

Auf den Angaben von A. I. Kogan<sup>1)</sup> weiterbauend, hat W. Bartels<sup>2)</sup> bestätigt, dass die Ermittlung der Citronensäure durch die meisten der natürlichen Bestandteile des Weines nicht beeinträchtigt wird, bezw. dass die Störungen durch das Auftreten flüchtiger, jodverbrauchender Oxydationsprodukte (z. B. Acetaldehyd aus Äpfelsäure, Milchsäure) durch eine vorsichtige zweite Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte behoben werden können. Wir machten die gleichen experimentellen Beobachtungen bei der Vornahme von Versuchen mit Äpfel-, Bernstein-, Wein- und Gerbsäure, mit Glucose, Calciumlactat und Pektinsubstanzen. Fernerhin können wir in Übereinstimmung mit W. Bartels feststellen, dass entgegen den Angaben von A. I. Kogan das Glycerin in seiner störenden Wirkung auf diese Weise nicht ausgeschaltet wird. Man macht sich davon am besten dadurch frei, dass man die Citronensäure als schwer lösliches Salz abtrennt, wobei das Glycerin im Filtrat hinterbleibt. Diese Operation bedeutet, da bei der Fällung des Citrates andere organische Säuren nicht oder nur z. T. mitausgeschieden werden, eine Verringerung der zu oxydierenden Substanz und damit einen Zeitgewinn bei der Destillation. Ohne auf die Einzelheiten unserer Versuche näher einzugehen, die sich mit den Ergebnissen von W. Bartels im wesentlichen decken, sei hier nur erwähnt, dass auch wir die Abscheidung der Citronensäure aus dem Wein in Form des Bariumsalzes als am geeignetsten befunden haben (vergl. hierzu die folgende Arbeitsvorschrift).

Hinsichtlich der Oxydation des Destillates zur Entfernung des möglicherweise vorhandenen Acetaldehyds schlagen wir aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Exaktheit vor, von der von A. I. Kogan angegebenen und von W. Bartels unter verbessernder Modifizierung übernommenen Methode abzuweichen. Nach beiden Autoren entfernt man nach vollzogener Oxydation den Permanganatüberschuss mit Perhydrol. Der Überschuss des letzteren wieder wird durch Zugabe von Mangano-sulfat zur alkalisch gemachten Lösung unschädlich gemacht. Vom ausgefallenen Niederschlag wird abfiltriert und in einem bekannten aliquoten Anteil des Filtrates das Aceton jodometrisch ermittelt. In der offenen Filtration der das leicht flüchtige Aceton enthaltenden Lösung dürfte eine Fehlerquelle zu erblicken sein, die sich vor allem bei höherer Aussentemperatur als Verlust bemerkbar machen kann. Hinzu kommt, dass nach diesem Verfahren immer nur ein Teil des Filtrates

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 80, 112 (1930).

<sup>2)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 65, 1 (1933).



jodometrisch weiterverarbeitet werden kann, was bei den meist geringen Mengen der im Wein vorhandenen Citronensäure dazu zwingt, eine grössere Ausgangsquantität in Arbeit zu nehmen, wodurch wiederum die Versuchsdauer verlängert wird. Wir änderten deshalb die Methode, um die Filtration zu umgehen, folgendermaßen ab; als weiterer Vorteil ergibt sich hierbei, dass eine Konzentrierung der Acetonlösung erfolgt.

Das Destillat von der oxydierenden Destillation<sup>1)</sup> (Aceton und Acetaldehyd enthaltend) wird zunächst mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure (vergl. die folgende Versuchsvorschrift) und dann nach <sup>1</sup>/<sub>2</sub>stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit gesättigter Ferrosulfatlösung bis zur Entfärbung und Auflösung des Braunsteins versetzt. Nun gibt man die gesamte Flüssigkeit restlos in die Destillationsapparatur zurück und destilliert das Aceton, wie früher beschrieben, in eine Vorlage mit Kalilauge ab; 30–40 Minuten dauerndes Sieden genügt in der Regel zum vollständigen Übertreiben.

Die vorangehend vorgeschlagene Methode der Oxydation der Citronensäure zu Aceton greift zur Verwirklichung des stöchiometrischen Umsatzes zwangsweise zu einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung (0,05%ig). Als Folge davon muss, wenn die Oxydationsdauer nicht zu lange ausgedehnt werden soll, die in Arbeit zu nehmende Menge Wein tunlichst gering sein. Um bei Anwendung von 10 *ccm* Wein mit ausreichender analytischer Reproduzierbarkeit zum Ziele zu kommen, ist es deshalb erforderlich, die Konzentration der Maßflüssigkeiten herabzusetzen. Es wurden daher entweder 0,05 n- oder 0,033 n-Lösungen von Jod und von Natriumthiosulfat benutzt. Da 1 *ccm* 0,033 n-Jodlösung 1,067 *mg* wasserfreier oder 1,167 *mg* wasserhaltiger kryst. Citronensäure ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) entspricht, können somit beim Vorlegen von 10 *ccm* Untersuchungsmaterial Weine mit bis zu etwa 0,3 *g* Citronensäure in 1 Liter noch gut verarbeitet werden. Erweist sich aber der Gehalt des Weines an Citronensäure als niedriger, dann verwendet man entweder 20 *ccm* und mehr, oder man dampft ein grösseres Volumen auf 10 *ccm* ein, oder man setzt dem Wein von vornherein eine bekannte Menge Citronensäure zu.

Arbeitsvorschrift. 10 *ccm* des nötigenfalls filtrierten Weines werden in einem Becherglas mit 5 *ccm* Bariumacetatlösung<sup>2)</sup>, etwa 20 *ccm* 96%igem Alkohol<sup>3)</sup> und mit so viel Ammoniak versetzt, dass die Flüssig-

1) Man fängt dabei nicht in Kalilauge, sondern in Wasser auf.

2) Zusammensetzung der Reagenzien vergl. am Schluss dieses Abschnitts, S. 19.

3) Die Menge des Alkohols ist so zu bemessen, dass die Konzentration der Lösung etwa 50 volumprozentig ist.

keit deutlich danach riecht<sup>1)</sup>. Nach mindestens 15stündigem Stehen<sup>2)</sup> wird z. B. durch ein Filter Nr. 590 (Schleicher und Schüll, 9 cm) abfiltriert, ohne den im Becherglas verbleibenden Rest des Niederschlags herauszuspülen. Man wäscht Becherglas und Niederschlag, nachdem jedesmal vollständig abgetropft ist, zweimal mit etwa 70%igem neutralisierten Alkohol aus, der mit etwas Bariumacetat versetzt ist. Nun werden Becherglas und Niederschlag im Trockenschrank bei 90—95° etwa 1 Stunde lang getrocknet, um den Alkohol zu vertreiben. Man bringt den Niederschlag samt Filter<sup>3)</sup> in den Destillationskolben, nachdem man letzteres nach leichtem Anfeuchten mit Wasser mit einer Pinzette so zerkleinert hat, dass keine Teilchen des Niederschlags in den Falten des Filters ungelöst hängenbleiben können. Der im Becherglas befindliche Rest der Bariumfällung wird mit zwei Portionen von je 5 ccm des Phosphatpuffers gelöst und vollständig in den Destillationskolben übergespült. Darauf versetzt man noch mit so viel Wasser, dass das Gesamtvolumen etwa 50 ccm beträgt (Zugabe von Tonscherben und Bimssteinstückchen). Nach Zusammenstellung der Destillationsapparatur<sup>4)</sup> (vergl. Abb. 2, S. 13) wird zum Sieden erhitzt. Wenn die Luft aus der Apparatur verdrängt ist, beginnt man mit der Oxydation. Das Eintropfen der Permanganatlösung (0,05%ig) darf nur so langsam vor sich gehen, dass jeder einzelne Tropfen vor dem Einfallen des nächsten wieder entfärbt wird. Man oxydiert so lange, bis deutliche Braunsteinausscheidung auftritt. Dann wird noch 20—25 Minuten weiter destilliert, um das gebildete Aceton völlig überzutreiben. Die Gesamtdauer der Destillation beträgt etwa 1—1½ Stunden. Das Destillat (meist etwa 150 ccm) wird mit 3 ccm Permanganatlösung (5%ig) und mit 5 ccm 25%iger Schwefelsäure versetzt. Nach dem Umschütteln lässt man 30—40 Minuten verschlossen bei Zimmertemperatur stehen. Zur vollständigen Reduktion des Kaliumpermanganats und zur Lösung des Braunsteins setzt man dann gesättigte Ferrosulfatlösung in ausreichender Menge zu. Die Flüssigkeit wird quantitativ in den Destillationskolben zurückgebracht und nach Zugabe von Siedesteinchen in der gleichen Apparatur wie vorher so lange destilliert,

---

<sup>1)</sup> Die von verschiedenen Autoren geforderte Fällung in der Siedehitze bedeutet nach eigenen Erfahrungen gegenüber derjenigen bei Zimmertemperatur praktisch keinen Vorteil.

<sup>2)</sup> Da die Löslichkeit des Bariumcitratates mit steigender Temperatur deutlich zunimmt, ist es, um Schwankungen und Verluste zu vermeiden, empfehlenswert, den ausgefällten Niederschlag vor dem Filtrieren vielleicht 2 Stunden lang im Eisschrank stehen zu lassen oder mit Eis zu kühlen; auch das Kühlen der Waschflüssigkeiten ist angezeigt.

<sup>3)</sup> Eigene Versuche ergaben, dass das Filter unter den vorliegenden Oxydationsbedingungen keine störenden flüchtigen Stoffe abgibt.

<sup>4)</sup> Die mit Eiswasser gekühlte Vorlage wird hier nicht mit Kalilauge, sondern mit etwas destilliertem Wasser beschickt; Vorstoss eintauchen lassen.



bis das gesamte Aceton in die mit 15 *ccm* 2 n-Kalilauge beschickte Vorlage übergegangen ist. Je nach der Menge der Destillationsflüssigkeit sowie der Grösse der Apparatur ist das Übertreiben in verschiedener Zeit beendet; meist ist 30minütiges Destillieren ausreichend, mitunter dauert es aber bis zu 45 Minuten. Nach tropfenweiser und unter ständigem Schütteln erfolgter Zugabe einer ausreichenden Menge der 0,05 n- oder 0,033 n-Jodlösung wird der Sendtnerkolben verschlossen und 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln<sup>1)</sup> stehengelassen. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure (8–10 *ccm*) angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit 0,05 n- oder 0,033 n-Thiosulfatlösung titriert (2–3 *ccm* einer 1%igen Stärkelösung als Indikator). In genau analoger, exakter Weise wird mit den gleichen Reagenzien ein Blindversuch ausgeführt und der sich dabei ergebende Jodverbrauch beim Hauptversuch berücksichtigt.

Berechnung. 1 *ccm* 0,05 n-Jodlösung entspricht 1,601 *mg* wasserfreier oder 1,751 *mg* kryst. Citronensäure ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ); 1 *ccm* 0,033 n-Jodlösung entspricht 1,067 *mg* wasserfreier oder 1,167 *mg* kryst. Citronensäure. Zur Umrechnung auf 1 Liter Wein ist das Ergebnis je nach der Ausgangsmenge mit dem entsprechenden Faktor zu multiplizieren.

Erforderliche Lösungen. Zu den schon früher aufgezählten erforderlichen Lösungen (Abschnitt 4) treten hier noch die folgenden hinzu:

1. 5%ige Kaliumpermanganatlösung.
2. Gesättigte Ferrosulfatlösung.
3. 96%iger Äthylalkohol.
4. 10%ige Bariumacetatlösung.
5. 25%iges Ammoniak.
6. 0,05 n- oder 0,033 n-Jodlösung.
7. 0,05 n- oder 0,033 n-Thiosulfatlösung.

Tabelle 4.

Bestimmung einer dem Wein zugesetzten Menge Citronensäure nach dem Acetonverfahren.

| Art des Weines                                     | Citronensäure, zugesetzt | Citronensäure, ursprünglicher Gehalt | Citronensäure, wiedergefunden |                  |   |
|--|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------------|---|
|  |                          |                                      | Gesamtmenge                   | Zugesetzte Menge | Ausbeute, bezogen auf Citronensäurezusatz |
|  | <i>mg</i>                | <i>mg/10 ccm</i>                     | <i>mg</i>                     | <i>mg</i>        | %   |
| 1927 <sup>er</sup> Stein Neethlingshof (Südafrika) | 40,03                    | 5,14                                 | 45,01                         | 39,87            | 99,6                                      |
| desgl.   | 40,03                    | 5,14                                 | 44,50                         | 39,36            | 98,4                                      |
| desgl.   | 40,03                    | 5,14                                 | 44,70                         | 39,56            | 98,8                                      |

<sup>1)</sup> Intensives Schütteln ermöglicht eine wesentliche Abkürzung der Stehzeit.

In der Tabelle 4 (S. 19) sind als Beispiel die nach dieser Arbeitsvorschrift an einem Wein erhaltenen Ergebnisse angegeben. Um eine Kontrolle zu ermöglichen, wurde eine bestimmte Menge Citronensäure zugesetzt und die Ausbeute nach Abzug des natürlichen Gehaltes ermittelt.

Bei den bisher untersuchten in- und ausländischen Weiß- und Rotweinen bewegte sich in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von W. Bartels der Gehalt zwischen den Grenzen 0,13—0,51 g in 1 Liter.

## 6. Zusammenfassung.

1. An Hand reaktionskinetischer Betrachtungen wird der Mechanismus der oxydativen Überführung der Citronensäure über die Acetondicarbonsäure in Aceton im Hinblick auf die quantitative Ermittlung dieser Säure diskutiert.

2. In Modellversuchen wird festgestellt, dass das Aceton bei Anwendung von wässriger Kaliumpermanganatlösung mit einem Gehalt bis zu etwa 0,05% in saurer Lösung auch in der Hitze praktisch oxydationsfest ist. Unter den gleichen Bedingungen wird die Acetondicarbonsäure weitgehend oxydativ zersetzt.

3. Es wird gezeigt, dass zur Verwirklichung der stöchiometrischen Überführung der Citronensäure in Aceton die Versuche vor allem darauf hinauslaufen müssen, die intermediär gebildete Acetondicarbonsäure gegen die oxydierenden Einflüsse zu schützen. Neben der Wahl des optimalen Oxydationspotentials (Konzentration des Oxydationsmittels und des Wasserstoff-Ions) ist es hierbei sehr wichtig, das Keto-Enol-Gleichgewicht dieser Säure tunlichst weit nach der Seite der Ketoform zu verschieben, die als die stabilere anzusehen ist und aus der die Decarboxylierung erfolgt.

4. Als optimale Wasserstoff-Ion-Konzentration für die Oxydation der Citronensäure zu Aceton mittels einer 0,05%igen Permanganatlösung erweist sich der Bereich von  $p_H = 1,9$  bis  $p_H = 2,3$ . Zur Einhaltung dieser Acidität bei der oxydierenden Destillation wird ein geeigneter Phosphorsäure-Phosphat-Puffer angegeben.

5. Modellversuche mit Citronensäure bestätigen die Möglichkeit einer quantitativen Überführung der Citronensäure in Aceton.

6. Die Ergebnisse werden zu einer Versuchsvorschrift zusammengefasst, die sich von den bisherigen Angaben (A. I. Kogan, W. Bartels) durch einige Verbesserungen unterscheidet.

7. Das Verfahren wird auf die Untersuchung von Wein angewendet.

Mit der weiteren Ausgestaltung der neuen Arbeitsvorschrift und ihrer Anwendung zur Untersuchung biologischer Flüssigkeiten sind wir seit längerem beschäftigt.

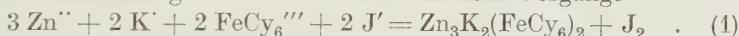
## Zur jodometrischen Bestimmung von Zink nach dem Ferrieyanidverfahren.

Von

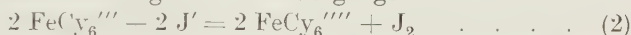
Rudolf Lang.

[Eingegangen am 16. März 1933.]

Das von mir<sup>1)</sup> vor einiger Zeit angegebene Verfahren zur jodometrischen Bestimmung des Zinks beruht auf dem Vorgange



und dessen zeitlicher Trennung von dem Vorgange



Die Reaktion (1) verläuft gegen das Ende der Zinkfällung dann rasch, wenn reichliche Mengen Kaliumsulfat in der zu titrierenden Lösung vorhanden sind. Hingegen bleibt der Umfang von Reaktion (2) auch nach längerer Zeit in neutraler Lösung unter jedem angebbaren Betrage. Daher wird in einer Zinksulfatlösung, die Kaliumsulfat und Kaliumjodid enthält, auch durch überschüssiges Kaliumferrieyanid nur soviel Jod in Freiheit gesetzt, als der Vorgang (1) zulässt. Das entbundene Jod wird mit Thiosulfatlösung titriert. Seine Menge hängt von der Zusammensetzung des ausfallenden Zinkkaliumferrocyanides ab. Tatsächlich enthält dieser Niederschlag etwas mehr Zink als die Formel  $\text{Zn}_3\text{K}_2(\text{FeCy}_6)_2$  anzeigt, weswegen bei der Berechnung des Zinks statt des theoretischen Gewichtes von 9,805 das empirisch bestimmte 9,97 je 1 0,1 n-Thiosulfatlösung anzusetzen ist.

Das Verfahren setzt uns in den Stand, das Zink jederzeit mit Hilfe einer beliebigen Thiosulfatlösung bequem bestimmen zu können. Der praktische Wert des Verfahrens liegt jedoch namentlich darin, dass es erlaubt, das Zink in Gegenwart grosser Eisenmengen zu bestimmen und die Bestimmung von Kupfer und Zink nacheinander auf jodometrischem Wege vorzunehmen. Hervorzuheben ist auch, dass Blei-, Silber- und Mercurisalz, ferner beliebig grosse Mengen von Magnesium- und Aluminiumsalz bei diesem Verfahren nicht stören.

Im folgenden wird über Versuche berichtet, die zum Ziele hatten, die bereits festgelegten Bedingungen für die jodometrische Zinkbestimmung zu erweitern. Die Versuche erstrecken sich namentlich auf die Prüfung des Einflusses der Acidität und verschiedener Alkali- und Ammonsalze, ferner auf die Nachprüfung des Reaktionsgewichtes des Zinks. Schliesslich wurden auch Versuche angestellt, um Zink und geringe Mengen Mangan nebeneinander, dann um Zink in Gegenwart von Thorium, Molybdän und Uran zu bestimmen.

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 79, 161 (1930).

### 1. Einfluss der Acidität.

Die jodometrische Zinkbestimmung wurde bisher fast ausschliesslich in neutraler Lösung ausgeführt<sup>1)</sup>. Das Arbeiten in solcher Lösung hat aber mancherlei Nachteile. Diese werden vermieden, wenn man die Bestimmung in stärker schwefelsaurer Lösung vornimmt. Da nun  $H^+$ -Ion die Reaktion (2) beschleunigt, lassen sich bei Überschreitung einer gewissen Acidität die Vorgänge (1) und (2) zeitlich nicht mehr gegeneinander abgrenzen. Man kann etwa die Acidität des Kaliumbisulfats als obere Grenze der Säurekonzentration ansehen, bei der die Reaktion (2) noch genügend weit hinter der Reaktion (1) zurückbleibt, um einen deutlichen Haltepunkt am Ende dieser Reaktion erkennen zu lassen.

Die Tab. 1 zeigt Zinkbestimmungen, die bei steigender Schwefelsäurekonzentration vorgenommen wurden. In jedem Versuch wurden 25 *ccm* abpipettierter 0,15 m-Zinksulfatlösung angewendet. Das Volumen der Lösung betrug zu Beginn der Titration stets 100 *ccm*. Dies gilt, wo nicht anders angegeben, auch für die Versuche der späteren Tabellen.

Tabelle 1.

| Versuch<br>Nr. | Zu 25 <i>ccm</i> 0,15 m- $ZnSO_4$ -Lösung<br>wurden zugesetzt | Verbraucht<br><i>ccm</i><br>0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -<br>Lösung | Zeit in Minuten,<br>nach welcher neuer-<br>liche Blaufärbung<br>in der austitrierten<br>Probe auftrat. |
|----------------|---|---|--|
| 1              | 10 g $K_2SO_4$ . . . . .                                      | 24,59   | } >15  |
| 2              | 10 „ „ . . . . .  | 24,60   |  |
| 3              | 10 „ „ . . . . .  | 24,59   |  |
| 4              | 10 „ „ und 1 Tropfen 5 n- $H_2SO_4$                           | 24,63   | } >10  |
| 5              | 10 „ „ „ 1 <i>ccm</i> „                                       | 24,63   |  |
| 6              | 10 „ „ „ 5 „ „  | 24,63   | > 5  |
| 7              | 10 „ „ „ 10 „ „   | 24,63   |  |
| 8              | 10 „ „ „ 15 „ „   | 24,66   | $1\frac{1}{4}$   |
| 9              | 10 „ „ „ 20 „ „   | 24,70   | $\frac{3}{4}$  |
| 10             | 15 „ $KHSO_4$ . . . . .                                       | 24,71   | $\frac{1}{2}$  |
| 11             | 15 „ „ und 1 <i>ccm</i> 5 n- $H_2SO_4$ .                      | > 25  | < $\frac{1}{4}$  |

In den Versuchen (Vers. Nr. 4—7) mit 1 Tropfen bis 10 *ccm* 5 n-Schwefelsäure sind die Werte konstant und um einen geringen Betrag höher als die Werte in neutraler Lösung (Vers. Nr. 1—3)<sup>2)</sup>. Der Unterschied beträgt etwa 1 Tropfen 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung. In den Versuchen (Vers.

<sup>1)</sup> R. Lang, a. a. O.

<sup>2)</sup> Es sei bemerkt, dass zur Titration stets neutrale Thiosulfatlösung verwendet wurde. Das verwendete Kaliumjodid, von dem immer 2 g zugesetzt wurden, war ein Mercksches Präparat „puriss.“.



Nr. 8 u. 9) mit 15 und 20 *ccm* 5 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dem mit Kaliumbisulfat (Vers. Nr. 10) steigen die Werte in geringem Maß an. Hier wird wahrscheinlich die Reaktion (2) in ganz geringem Umfang in die Titration mit einbezogen. Erst wenn neben Kaliumbisulfat noch freie Schwefelsäure zugegen ist (Vers. Nr. 11), kann die Zinktitration überhaupt nicht mehr vorgenommen werden, da dann die Reaktion (1) ohne erkennbare Abgrenzung in die Reaktion (2) übergeht.

Die Zinktitration in saurer Lösung ist von grosser praktischer Bedeutung. Einmal ist es einfacher, eine Lösung innerhalb weiter Grenzen der Acidität zu halten als dieselbe genau zu neutralisieren. Dann aber werden durch Schwefelsäure die Unterschiede, die einzelne Salze starker und schwacher Säuren bei der Zinkbestimmung in neutraler Lösung verursachen, ganz aufgehoben und ausgeglichen. Wieviel Schwefelsäure maximal zum Ansäuern verwendet werden darf, hängt natürlich von der Menge des vorhandenen neutralen Sulfates ab. Dabei kann das Kaliumsulfat durch eine Reihe anderer Salze ersetzt werden, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

## 2. Einfluss verschiedener Ammon- und Alkalisalze.

### a) Ammoniumsulfat.

Die früher ausgesprochene Ansicht, dass Ammonsalze die jodometrische Zinkbestimmung stören<sup>1)</sup>, hat sich als Irrtum erwiesen. Das s. Z. bei den Zinkbestimmungen verwendete Präparat von Ammonsulfat, das die Störungen bewirkte, stand auch jetzt noch zur Verfügung. Es zeigte bereits in wässriger Lösung, allein mit Kaliumjodid zusammengebracht, eine beträchtliche Jodausscheidung, die offenbar durch eine zufällige Verunreinigung verursacht wurde. Reines Ammonsulfat lässt sich in saurer Lösung zur Zinkbestimmung nicht nur an Stelle von Kaliumsulfat gebrauchen (wobei die gleichen Zinkwerte erzielt werden), sondern es ist wegen seiner weit grösseren Löslichkeit sogar dem Kaliumsulfat vorzuziehen.

Die Tab. 2 (S. 24) enthält Versuchsdaten über Zinkbestimmungen unter Verwendung von Ammonsulfat. Die Versuche (Vers. Nr. 15—21), in denen mit Schwefelsäure angesäuert wurde, stimmen vollkommen mit den entsprechenden Kaliumsulfat-Versuchen der Tab. 1 überein. Nur die Versuche (Vers. Nr. 12—14) in neutraler Lösung sind etwas niedriger. Die Versuche (Vers. Nr. 22—26) zeigen die genaue Proportionalität der in saurer Lösung gewonnenen Werte.

Es wurden auch Versuche ausgeführt, um die erforderliche Mindestkonzentration an Ammonsulfat und Kaliumjodid festzustellen. Sie ergaben, dass in 100 *ccm* der Lösung wenigstens 5 g Ammonsulfat und

---

<sup>1)</sup> R. Lang, a. a. O.

0,5 g Kaliumjodid anwesend sein müssen, um das Zink glatt titrieren zu können. Hält man diese Konzentrationen ein, dann kann man das Zink auch bei einem Volumen von 300 *ccm* und darüber jodometrisch genau bestimmen.

Tabelle 2.

| Versuch<br>Nr. | Angewendet<br>0,15 n-<br>ZnSO <sub>4</sub> -Lösung<br><i>ccm</i> | Zugesetzt wurden  | Verbraucht<br>0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Zeit in Minuten,<br>nach welcher<br>neuerliche Blau-<br>färbung in der<br>austitrierten<br>Probe auftrat. |
|----------------|--|---|---|---|
| 12             | 25   | 10 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .  | 24,52   | } > 15  |
| 13             | „  | 10 „ „ . . . . .  | 24,53   |   |
| 14             | „  | 10 „ „ . . . . .  | 24,53   |   |
| 15             | „  | 10 „ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 1 Tropfen 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 24,63   | } > 10  |
| 16             | „  | 10 „ „ „ 1 <i>ccm</i> „   | 24,63   |   |
| 17             | „  | 10 „ „ „ 5 „ „  | 24,63   |   |
| 18             | „  | 10 „ „ „ 10 „ „   | 24,63   | > 5   |
| 19             | „  | 10 „ „ „ 15 „ „   | 24,66   | 3 1/2   |
| 20             | „  | 10 „ „ „ 20 „ „   | 24,71   | 2   |
| 21             | „  | 10 „ „ „ 30 „ „   | 24,80   | 1   |
| 22             | 5  | 10 „ „ „ 10 „ „   | 4,93  | < 1/2   |
| 23             | 10   | 10 „ „ „ 10 „ „   | 9,85  | } etwa<br>4   |
| 24             | 20   | 10 „ „ „ 10 „ „   | 19,71   |   |
| 25             | 30   | 10 „ „ „ 10 „ „   | 29,56   |   |
| 26             | 40   | 10 „ „ „ 10 „ „   | 39,41   |   |

*b) Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat.*

Auch Ammonium- und Kaliumnitrat verursachen, wenn man sie in neutraler Lösung an Stelle von Kaliumsulfat anwendet, Unterwerte (Vers. Nr. 27 u. 29 in Tab. 3, S. 25). Säuert man aber mit Schwefelsäure an, dann ergeben sich wiederum richtige Werte (Vers. Nr. 28, 30, 31). Die Blaufärbung tritt in der austitrierten Probe nach kürzerer Zeit ein, wenn neutrales Sulfat abwesend ist (Vers. Nr. 28, 30, 31).

*c) Ammoniumrhodanid und Kaliumrhodanid.*

Die jodometrische Zinktitration ist in neutraler Lösung und bei Anwesenheit von Rhodansalz nicht ausführbar. Anders in schwefelsaurer Lösung; hier kann man sogar Ammon- und Kaliumrhodanid an Stelle von Kaliumsulfat gebrauchen. Grössere Mengen von Rhodansalz (Vers. Nr. 32, 34) verzögern zwar den Ablauf der Reaktion (1) etwas, die Titration ist aber doch glatt ausführbar und ergibt brauchbare, jedoch ein wenig zu hohe Werte. Liegen geringe Rhodanmengen (1 g) vor (Vers. Nr. 33, 35), dann verläuft die Titration normal und führt zu genauen Werten. Die

Bestimmung des Zinks neben geringeren Rhodanmengen ist praktisch wichtig, wenn es sich darum handelt, den Zinkgehalt von Zinkmercurirhodanid zu ermitteln oder Zink in Filtraten von Cuprorhodanid rasch quantitativ zu erfassen.

Tabelle 3.

| Versuch<br>Nr. | Zu 25 ccm 0,15 n-ZnSO <sub>4</sub> -Lösung wurden zugesetzt  | Verbraucht<br>0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br>ccm | Zeit in Minuten,<br>nach welcher<br>neuerliche Blau-<br>färbung in der<br>ausfiltrierten<br>Probe auftrat. |
|----------------|--|--|--|
| 27             | 10 g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .   | 24,53  | > 15   |
| 28             | 10 „ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .                                   | 24,63  | 1 1/2  |
| 29             | 10 „ KNO <sub>3</sub> . . . . .  | 24,52  | > 15   |
| 30             | 10 „ KNO <sub>3</sub> und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .  | 24,63  | 1  |
| 31             | 10 „ KNO <sub>3</sub> , 10 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . | 24,63  | 4 1/2  |
| 32             | 5 „ NH <sub>4</sub> CNS und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .  | 24,71  | 2  |
| 33             | 1 „ NH <sub>4</sub> CNS, 10 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .  | 24,62  | 3 1/2  |
| 34             | 5 „ KCNS und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .   | 24,72  | 2  |
| 35             | 1 „ KCNS, 10 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .               | 24,63  | 4  |
| 36             | 5 „ KBr und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .  | 24,63  | 2  |
| 37             | 5 „ KBr, 10 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .                | 24,63  | 3 1/2  |

d) Kaliumbromid.

Kaliumbromid beeinflusst in schwefelsaurer Lösung die jodometrische Zinkbestimmung in keinerlei ungünstiger Weise (Vers. Nr. 36 u. 37).

e) Ammonium- und Kaliumchlorid.

Von spezifischem Einfluss auf die Ergebnisse der jodometrischen Zinkbestimmung in saurer Lösung ist die Anwesenheit von Ammonium- oder Kaliumchlorid. Geringe Mengen derselben (unter 1 g) sind praktisch ohne Wirkung. Mit steigender Chloridmenge nehmen die Zinkwerte jedoch ab (Vers. Nr. 38—41 der Tab. 4, S. 26). Die Chloridwirkung erschöpft sich bald, die Beeinflussung des Zinkwertes bleibt die gleiche bei 5, 7,5 und 10 g Ammonchlorid (Vers. Nr. 41—43). Die Reaktion (1) verläuft aber in Anwesenheit von 5 g Chlorid noch recht glatt, in Anwesenheit von 7,5 und 10 g Chlorid dagegen recht verzögert. Man kann daher von einer optimalen Wirkung bei Anwesenheit von 5 g Ammonium- oder Kaliumchlorid in 100 ccm der Lösung sprechen, da hier einerseits die maximale Wirkung des Chlorids auf den Zinkwert erreicht wird, andererseits aber noch eine gute Titrierbarkeit ohne störende Verzögerungserscheinungen gegeben ist. Die Anwesenheit von Ammonsulfat neben Ammonchlorid ist ohne wesentliche Bedeutung. Die Versuche Nr. 44—48 zeigen genaue Proportionalität der spezifischen durch Chlorid beein-

flussten Zinkwerte. Über die Ursache der Chloridwirkung kann man sich vorläufig nur in Vermutungen ergehen. Vielleicht tritt Zinkchlorid in den Zinkniederschlag ein (adsorptiv?).

Für die praktische Analyse ergibt sich, wenn man nicht die Sicherheit hat, die optimale Konzentration von 5 g Ammonium- oder Kaliumchlorid auf 100 ccm Lösung herstellen zu können, die Regel, salzsaure oder stärker chloridhaltige Zinklösungen vor der Titration durch Eindampfen mit Schwefelsäure gänzlich oder weitgehend von Chlorid zu befreien. Bemerkt sei noch, dass, wenn man in Anwesenheit von Chlorid titrieren will, auch die Konzentration der Schwefelsäure von Wichtigkeit ist. Beträchtliche Abweichungen von der Menge 10 ccm 5 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100 ccm der Lösung sind von Nachteil.

Tabelle 4.

| Nr. | Versuch | Angewendet<br>0,15 n-<br>ZnSO <sub>4</sub> -Lösung<br>ccm | Zugesetzt wurden   | Verbraucht<br>0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br>ccm | Zeit in Minuten,<br>nach welcher<br>neuerliche Blau-<br>färbung in der<br>ausitrierten<br>Probe auftrat. |
|-----|---------|---|--|--|--|
|     |         |   |  |  |  |
| 38  | 25      | 1   | g NH <sub>4</sub> Cl, 10 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 24,56  | 3  |
| 39  | 25      | 2   | „ „ „ 10 „ „ „ 10 „ „ „  | 24,53  | 3  |
| 40  | 25      | 3   | „ „ „ 10 „ „ „ 10 „ „ „  | 24,48  | 2  |
| 41  | 25      | 5   | „ „ „ 10 „ „ „ 10 „ „ „  | 24,27  | 1,5  |
| 42  | 25      | 7,5   | „ „ „ 10 „ „ „ 10 „ „ „  | 24,27  | 1,5  |
| 43  | 25      | 10  | „ „ „ 10 „ „ „ 10 „ „ „  | 24,28  | 1,5  |
| 44  | 10      | 5   | „ „ „ und 10 ccm 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .  | 9,71   | } etwa<br>1  |
| 45  | 20      | 5   | „ „ „ „ 10 „ „ „ . . . . .   | 19,40  |  |
| 46  | 25      | 5   | „ „ „ „ 10 „ „ „ . . . . .   | 24,27  |  |
| 47  | 30      | 5   | „ „ „ „ 10 „ „ „ . . . . .   | 29,12  |  |
| 48  | 40      | 5   | „ „ „ „ 10 „ „ „ . . . . .   | 38,82  |  |
| 49  | 25      | 10  | „ „ „ „ 10 „ „ „ . . . . .   | 24,26  |  |

f) Salze schwacher Säuren.

Wie schon früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, stören Salze schwacher Säuren, insbesondere Tartrate die jodometrische Zinkbestimmung in neutraler Lösung. Diese Störung tritt in schwefelsaurer Lösung nicht auf, wie die Tab. 5 (S. 27) zeigt. In den Versuchen Nr. 50—54 waren neben Schwefelsäure 5 g Eisessig, 5 g Weinsäure, 5 g Ortho- und 5—10 g Metaphosphorsäure vorhanden. Die Titrationen verliefen ganz ungestört, nur Metaphosphorsäure verzögerte gegen Ende der Reaktion (1) ein wenig die Jodausscheidung, ohne jedoch die Sicherheit in der Erkennung des Endpunktes der Titration zu beeinträchtigen. Auch die Kaliumsalze dieser Säuren

<sup>1)</sup> R. Lang, a. a. O.



(Vers. Nr. 55–57) störten nicht, wenn durch überschüssige Schwefelsäure die betreffenden schwachen Säuren in Freiheit gesetzt wurden.

Tabelle 5.

| Versuch<br>Nr. | Zu 25 ccm 0,15 m-ZnSO <sub>4</sub> -Lösung wurden zugesetzt |   |      |   |     |        | Verbraucht<br>0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung | Zeit in Minuten,<br>nach welcher<br>neuerliche Blau-<br>färbung in der<br>ausfiltrierten<br>Probe auftrat. |
|----------------|---|---|------|---|-----|--------|---|--|
|                | ccm   |   |      |   |     |        | ccm   |  |
| 50             | 5 g   | H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,    | 10 g | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | und | 10 ccm | 5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 24,63  |
| 51             | 5 „   | H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ,    | „    | „   | „   | „      | „   | 24,62  |
| 52             | 5 „   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,                  | „    | „   | „   | „      | „   | 24,63  |
| 53             | 5 „   | HPO <sub>3</sub> ,                                | „    | „   | „   | „      | „   | 24,62  |
| 54             | 10 „  | HPO <sub>3</sub> ,                                | „    | „   | „   | „      | „   | 24,63  |
| 55             | 3 „   | KH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>     | „    | „   | „   | 15 ccm | „   | 24,64  |
| 56             | 3 „   | KNaH <sub>4</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , | 10 g | „   | „   | „      | „   | 24,63  |
| 57             | 3 „   | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ,                 | „    | „   | „   | „      | „   | 24,63  |

3 bis 4

### 3. Arbeitsvorschrift; Reaktionsgewicht des Zinks; Titration mit verdünnten Thiosulfatlösungen.

Wie gezeigt wurde, erhält man bei der Zinktitration in Anwesenheit von Ammonium- oder Kaliumsulfat konstante Werte, wenn die Lösung auf 10 g des neutralen Sulfats 1 Tropfen bis 10 ccm, ja bis gegen 15 ccm 5 n-Schwefelsäure enthält. Daneben können Nitrat, Rhodanid, Bromid und in stärker saurer Lösung auch Salze schwacher Säuren zugegen sein. Unter diesen reichlich weiten Bedingungen kann auch der Ungeübte die Zinktitration mit Sicherheit ausführen. Als Richtlinie zur jodometrischen Zinkbestimmung kann nunmehr folgende Arbeitsvorschrift gelten:

Die chloridfreie Zinksulfatlösung, die etwa 3–5 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält, neutralisiert man mit Ammoniak (hierbei kann Methylorange als Indikator dienen), macht mit verdünnter Schwefelsäure wieder deutlich sauer, bringt auf etwa 100 ccm, fügt 2 g Kaliumjodid und sodann Stärkelösung hinzu. Zu der erkalteten Lösung gibt man nun eine geringe Menge (etwa 2–5 ccm) 0,2 m-Kaliumferricyanidlösung<sup>1)</sup> und lässt aus der Bürette unter Umschwenken 0,1 n-Thiosulfatlösung nicht ganz bis zum Verschwinden der Blaufärbung zufließen. Nun gibt man wieder etwas Ferricyanid-, sodann Thiosulfatlösung zu und fährt mit diesen Zusätzen abwechselnd fort, bis sich an der Einfalls-

<sup>1)</sup> Die Kaliumferricyanidlösung bewahrt man zweckmäßig in einer Reagensflasche aus dunklem Glas auf, in der sie unbegrenzte Zeit haltbar ist. Die einzelnen Ferricyanidzusätze brauchen nicht abgemessen zu werden, sondern können unmittelbar aus der Reagensflasche erfolgen.

stelle der Thiosulfatlösung bleibende Gelbfärbung zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so titriert man mit der Thiosulfatlösung scharf aus.

An Hand dieser Arbeitsvorschrift wurde das Reaktionsgewicht des Zinks neu bestimmt. Diese Neubestimmungen sowie auch die Titerstellung der Thiosulfatlösung auf reines Jod hat Herr G. Mück ausgeführt. Als Analysensubstanz diente in einer Reihe von Versuchen reinstes, blank gefeiltes Kahlbaumsches Stangen-zink und in einer zweiten Reihe analysenreines Zinkoxyd, das präparativ hergestellt wurde. Zwecks Darstellung des Zinkoxyds wurden äquivalente, kalt gesättigte Lösungen von Zinksulfat und Ammonoxalat (beides Präparate „Kahlbaum zur Analyse“) vermischt und hierauf von dem ausgefallenen Zinkoxalat auf einer Nutsche abfiltriert. Das Zinkoxalat wurde sulfatfrei gewaschen und nunmehr im Platintiegel durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz in Zinkoxyd übergeführt.

Das gewogene Zink, bzw. Zinkoxyd löste man in 35 *ccm* Schwefelsäure von 10 Vol.-% und verfuhr sodann mit der Lösung gemäß der Arbeitsvorschrift. Die entsprechenden Versuchsdaten enthält die Tab. 6. Die Tab. 7 (S. 29) enthält Versuche, in denen ähnlich verfahren, jedoch die Neutralisation nicht mit Ammoniak, sondern mit Kalilauge vorgenommen wurde.

Aus beiden Versuchsreihen errechnet sich ein Reaktionsgewicht von 9,965 *g* Zink für 1 *l* 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die Abweichungen der einzelnen Versuchsergebnisse vom Mittel liegen innerhalb von Bruchteilen eines Tropfens (1 Tropfen = 0,03 *ccm*) der Maßflüssigkeit. Das früher in neutraler Lösung auf Grund der Anwendung von krystallisiertem Zinksulfat bestimmte Reaktionsgewicht 9,97 weicht von dem neuen Wert nur um 0,05% ab. Die Zahl 9,97 kann als abgekürzter Wert auch für Titrationen in saurer Lösung weiter in Geltung bleiben. Bei unbekanntem Faktor der Thiosulfatlösung ist es natürlich am besten, die Lösung unmittelbar auf reines Zink oder Zinkoxyd zu stellen.

Tabelle 6 (Neutralisation mit  $\text{NH}_3$ ).

| Versuch<br>Nr. | Gewogen            | Verbraucht<br>0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung<br><i>ccm</i> | Reaktionsgewicht |
|----------------|--------------------|--|------------------|
| 58             | 0,3996 <i>g</i> Zn | 40,10  | 9,965            |
| 59             | 0,3889 „ „         | 39,03  | 9,964            |
| 60             | 0,3791 „ „         | 38,04  | 9,966            |
| 61             | 0,4000 „ „         | 40,15  | 9,963            |
| 62             | 0,4741 „ ZnO       | 38,23  | 9,963            |
| 63             | 0,4423 „ „         | 35,65  | 9,967            |
| 64             | 0,4688 „ „         | 37,80  | 9,964            |
| 65             | 0,4523 „ „         | 36,46  | 9,966            |

Tabelle 7 (Neutralisation mit KOH).

| Versuch<br>Nr. | Gewogen      | Verbraucht   | Reaktionsgewicht |
|----------------|--------------|--|------------------|
|                |              | 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung<br><i>ccm</i> |                  |
| 66             | 0,3062 g Zn  | 30,73  | 9,964            |
| 67             | 0,2554 „ „   | 25,64  | 9,961            |
| 68             | 0,2786 „ „   | 27,95  | 9,968            |
| 69             | 0,3125 „ „   | 31,35  | 9,968            |
| 70             | 0,4895 „ ZnO | 39,46  | 9,966            |
| 71             | 0,4838 „ „   | 39,02  | 9,961            |
| 72             | 0,5011 „ „   | 40,40  | 9,965            |
| 73             | 0,4869 „ „   | 39,25  | 9,966            |

Da das Reaktionsgewicht des Zinks ein verhältnismäßig hohes ist, ist es wünschenswert, die Titration auch mit verdünnteren als 0,1 n-Thiosulfatlösungen durchführen zu können. Versuche zeigten, dass die Titration mit 0,02 n-Thiosulfatlösung bei einem Endvolumen von 150 *ccm* noch genau durchzuführen war. Soll eine Titration mit 0,01 n-Thiosulfatlösung das Zink auf den Tropfen genau erfassen, dann darf das Endvolumen höchstens etwa 70 *ccm* betragen. Das Reaktionsgewicht des Zinks zeigt auch bei der Titration mit verdünnten Thiosulfatlösungen keine Abweichungen von dem proportional verminderten Wert.

#### 4. Bestimmung von Zink und geringen Manganmengen nebeneinander.

Früher wurde gezeigt<sup>1)</sup>, dass man Zink neben höchstens etwa 0,02 g Mangan jodometrisch bestimmen kann. Da sich nun kleine Manganmengen jodometrisch als Permanganat erfassen lassen, wurde versucht, Mangan und Zink unmittelbar nacheinander mit Thiosulfat zu titrieren. Zur Manganbestimmung wurde das schon von R. Lang und F. Kurtz<sup>2)</sup> beschriebene Verfahren angewendet mit dem Unterschied, dass man nicht mit Ferrosulfat sondern mit Thiosulfat titrierte. Man arbeitete wie folgt:

Das mit 10 *ccm* 5 n-Schwefelsäure angesäuerte Lösungsgemisch von Mangan- und Zinksulfat wurde mit 6—10 g Metaphosphorsäure versetzt, bis zur Auflösung der Phosphorsäure erhitzt, auf 200 *ccm* verdünnt, mit 3 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und 1 g Kaliumpersulfat versetzt und nun 20—25 Minuten gekocht. Dann kühlte man ab, fügte 2 g Kaliumjodid und Stärkelösung hinzu und titrierte mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Hierdurch war das Mangan bestimmt. Nun gab man 10 g Ammonsulfat zu und nahm unter anteilweisem Zusatz von Kaliumferricyanidlösung die Zinktitration vor.

<sup>1)</sup> R. Lang, a. a. O.

<sup>2)</sup> Diese Ztschrift. 85, 181 (1931).

Derart ausgeführte Versuche enthält die Tab. 8. Aus derselben geht hervor, dass 0,01 g Mangan und 0,25 g Zink nebeneinander mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden können. Die Zinkwerte werden durch 0,01 g Mangan um 0,1—0,2% erhöht, durch 0,02 g Mangan dagegen um 0,3—0,6%. Diese Bestimmungen lassen sich auch in Gegenwart von Ferrieisen ausführen. Hierüber soll noch später berichtet werden.

Tabelle 8.

| Versuch<br>Nr. | Angewendet                     |                                | Ver-<br>braucht  | Be-<br>rechnet | Ver-<br>braucht  | Be-<br>rechnet | Zeit in Minuten,<br>nach welcher<br>neuerliche Blau-<br>färbung in der<br>ausstitrierten<br>Probe auftrat. |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--|----------------|--|----------------|--|
|                | 0,02 m-<br>MnSO <sub>4</sub> - | 0,15 m-<br>ZnSO <sub>4</sub> - | 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung für Mn |                | 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung für Zn |                |  |
|                | Lösung ccm                     |                                | ccm  |                | ccm  |                |  |
| 74             | 10                             | 5                              | 10,01  | 10             | 4,94   | 4,93           | } etwa 2   |
| 75             | 10                             | 10                             | 10,02  | 10             | 9,87   | 9,85           |  |
| 76             | 10                             | 25                             | 9,98   | 10             | 24,68  | 24,63          |  |
| 77             | 10                             | 25                             | 10,00  | 10             | 24,69  | 24,63          |  |
| 78             | 10                             | 25                             | 10,02  | 10             | 24,65  | 24,63          | } 1 bis 2  |
| 79             | 20                             | 5                              | 20,03  | 20             | 4,97   | 4,93           |  |
| 80             | 20                             | 10                             | 20,02  | 20             | 9,90   | 9,85           |  |
| 81             | 20                             | 25                             | 20,02  | 20             | 24,72  | 24,63          |  |
| 82             | 20                             | 25                             | 19,99  | 20             | 24,78  | 24,63          |  |
| 83             | 20                             | 25                             | 20,01  | 20             | 24,75  | 24,63          |  |

### 5. Bestimmung des Zinks in Gegenwart von Thorium, Molybdän und Uran.

Metall-Ionen, die schwer lösliche Ferrocyanide bilden, verursachen bei der Zinktitration im allgemeinen Überwerte, so grössere Mengen von Mangan-, aber auch schon geringe Mengen von Cadmium-, Nickel- oder Kobalt-Ion. Schwer lösliche Ferrocyanide bilden auch Thorium<sup>IV</sup>, Molybdän<sup>VI</sup> und Uran<sup>VI</sup>. Salze dieser Metalle sind jedoch von gar keiner oder einer kaum merklichen Wirkung auf die Ergebnisse der jodometrischen Zinkbestimmung, selbst wenn grosse Mengen dieser Salze vorhanden sind.

Es verbrauchten z. B. 25 ccm 0,15 m-ZnSO<sub>4</sub>-Lösung in schwach schwefelsaurer, ammoniumsulfathaltiger Lösung bei der jodometrischen Bestimmung 24,68 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung, wenn 1 g Thoriumnitrat anwesend war, also nur um 0,05 ccm mehr als in thoriumfreier Lösung.

Alkalimolybdate stören die Zinktitration nur in Abwesenheit von Komplexbildnern infolge des Ausfallens von rotem Molybdänferrocyanid. Es genügt die Anwesenheit von etwas Phosphorsäure, um auch mehrere g Molybdat unschädlich zu machen und eine vollkommen störungsfreie, zu richtigen Ergebnissen führende Zinktitration zu ermög-



lichen. Bei dieser sind dann die Bedingungen einzuhalten, wie sie oben für die Gegenwart von Phosphorsäure angegeben sind (Tab. 5, S. 27).

Uranylsulfat verursacht auch in Mengen von mehreren *g* weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht die mindeste Störung bei der jodometrischen Zinktitration. Dieser Umstand ermöglicht eine jodometrische Bestimmung des Natriums als Natriumzinkuranylacetat, wofür in einer folgenden Mitteilung berichtet wird.

*Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

## Quantitative Bestimmung von Phenacetin, Aspirin und Antifebrin.

Von

G. Weissmann.

Aus dem wissenschaftlichen Forschungs- und kontrollanalytischen Laboratorium der Kiewer Abteilung der allukrainischen Apothekerverwaltung.

[Eingegangen am 25. Januar 1933.]

Bei der Untersuchung von antipyretischen und analgetischen Arzneimitteln, in denen Phenacetin, Aspirin und Antifebrin in Mischungen mit anderen Stoffen vorliegen können, bedarf man einer Methode, die auch in Anwesenheit der etwa neben ihnen vorliegenden Stoffe anwendbar ist. Es handelt sich hierbei um Mischungen, die folgende Stoffe enthalten können:

1. Antipyrin, 2. Antifebrin, 3. Aspirin, 4. Anästhesin, 5. Kaffein, 6. Coffeinum-Natrium benzoicum oder Coffeinum-Natrium salicylicum, 7. Pyramidon, 8. Salipyrin, 9. Migränin und um Arzneimischungen, die diese Stoffe enthalten. Deshalb kann man für diesen Zweck nur solche Methoden benutzen, die durch die Anwesenheit der anderen Stoffe nicht beeinflusst werden.

Die bisher für die Bestimmung von Phenacetin, Aspirin und Antifebrin in Vorschlag gebrachten Verfahren<sup>1)</sup> beruhen entweder auf der Verseifung mit wässriger, alkoholischer, bzw. benzyl-alkoholischer Alkalilauge und Bestimmung des Alkaliverbrauchs, oder auf der Destillation der

<sup>1)</sup> W. O. Emery, Journ. Americ. Pharm. Assoc. **17**, 18 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 1797 (1928). A. R. Day und W. T. Taggart, Ind. Eng. Chem. **20**, 545 (1928); vergl. diese Ztschrft. **78**, 227 (1929). A. Seidell, Pharm. Zentralhalle **54**, 8 (1908). E. S. Rose, Americ. Journ. Pharm. **95**, 743 (1923); Pharm. Zentralhalle **65**, 220 (1924). S. Sabety und J. Sivadjian, Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **13**, 530 (1931). A. D. Powell, Analyst. **44**, 22 (1918). J. L. Turner und Ch. E. Vanderkleed, Americ. Journ. Pharm. **79**, 151 (1907). Beilstein Handbuch der organischen Chemie **13**, 4. Aufl., S. 462 (1930).

beim Verseifen entstandenen und wieder frei gemachten flüchtigen Säuren und deren Titration im Destillat, oder schliesslich auf der Bromierung oder Jodierung.

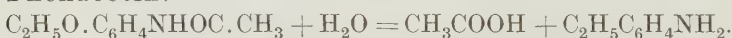
Da alle diese Methoden energisch wirkende Reagenzien benutzen, sind sie zur Bestimmung der genannten Stoffe in Arzneimitteln, deren andere Bestandteile auch angegriffen werden könnten, ungeeignet.

Ich habe deshalb eine Methode ausgearbeitet, die auf der Verseifung der zu bestimmenden Stoffe mit verdünnter Säure beruht, da dadurch die anderen in den in Betracht kommenden Arzneimischungen vorhandenen Stoffe nicht angegriffen werden. Zunächst habe ich mich auf die Bestimmung der reinen Stoffe beschränkt. Spätere Mitteilungen sollen die Anwendung der Methode auf Mischungen mit anderen Stoffen behandeln.

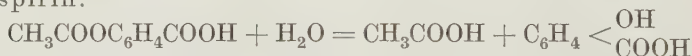
Zur Verseifung verwendete ich stets 5 *ccm* n-Salzsäure. Bei schwächerer Säure verläuft die Reaktion nicht quantitativ.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

Phenacetin:



Aspirin:



Antifebrin:



In allen Fällen entsteht also Essigsäure und beim Aspirin auch noch Salicylsäure.

Die Acidität wird also jedenfalls gegenüber der den angewendeten 5 *ccm* Salzsäure entsprechenden erhöht. Ihre Bestimmung gibt demnach ein Maß für die Menge des betreffenden Stoffes.

Arbeitsweise: Man wägt genau 0,3–0,35 *g* von Phenacetin, Antifebrin oder Aspirin direkt in ein trockenes Kölbchen mit flachem Boden ein, löst in 100 *ccm* Wasser, gibt 5 *ccm* n-Salzsäure zu und verbindet den Kolben durch einen Kork mit einem Rückflusskühler. Man stellt das Kühlwasser an und erhitzt während einer Stunde (nicht weniger) auf einem Drahtnetz. Setzen sich Krystalle des Pulvers an den Wandungen an, so wäscht man sie durch Umschwenken des Kölbchens herunter, ohne jedoch die Verbindung mit dem Kühler zu unterbrechen. Man entfernt die Lampe, lässt aber das Kühlwasser laufen, bis die Flüssigkeit im Kolben eine Temperatur von 15–20° erreicht hat. Dann wird der Kühler mit 5–10 *ccm* Spiritus ausgewaschen und das Kölbchen vom Kühler getrennt. Man gibt 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit 0,1 n-Natronlauge bis zur Rosafärbung.

Daneben wird ein blinder Versuch ausgeführt. Zu 5 *ccm* n-Salzsäure (mit derselben Pipette) gibt man 5–10 *ccm* Spiritus zu und titriert mit

0,1 n-Natronlauge mit Phenolphthalein bis zur Rosafärbung. Der Unterschied zwischen dem Verbrauch bei dem ersten Versuch und bei dem blinden Versuch gibt die Zahl der *ccm* an, die von der während des Verseifens entstandenen Säure verbraucht werden. Diese ist der Menge des zur Untersuchung genommenen Präparats äquivalent.

1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, der zur Neutralisation der während des Verseifens entstandenen Säure verbraucht wird, entspricht 0,01791 g Phenacetin oder 0,01351 g Antifebrin oder 0,09 g Aspirin.

1 Grammäquivalent in den zwei ersten Fällen =  $M$ , bei Aspirin =  $\frac{M}{2}$ .

Die Ergebnisse der nach meiner Methode ausgeführten Untersuchungen sind in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle.

| Nr. | Präparat   | Ein-<br>wage | Angewendet<br>n-Salzsäure | Verbrauch an 0,1 n-<br>Natronlauge nach<br>dem Verseifen |       | Ge-<br>funden | Ge-<br>funden | Kontrolle  |
|-----|------------|--------------|---------------------------|--|-------|---------------|---------------|--|
|     |            | <i>g</i>     |                           | Zunahme des Ver-<br>brauchs an 0,1 n-<br>Salzsäure       |       | <i>g</i>      | %             |  |
| 1   | Aspirin    | 0,2085       | 5 <i>ccm</i>              | 73,2   | 23,2  | 0,2088        | 100,1         | 100,5 % nach der Pharmakopöe der UdSSR.                  |
| 2   | „          | 0,2930       | „                         | 82,57  | 32,57 | 0,2931        | 100,09        |  |
| 3   | „          | 0,3218       | „                         | 85,6   | 35,6  | 0,3205        | 99,6          |  |
| 4   | Phenacetin | 0,2150       | „                         | 62,0   | 12,0  | 0,2149        | 100           | Das Präparat entsprach allen Forderungen d. Pharmakopöe. |
| 5   | „          | 0,1910       | „                         | 60,52  | 10,52 | 0,1884        | 98,6          |  |
| 6   | „          | 0,3068       | „                         | 67,07  | 17,07 | 0,3057        | 99,6          |  |
| 7   | „          | 0,3090       | „                         | 67,2   | 17,2  | 0,3084        | 99,8          |  |
| 8   | „          | 0,2990       | „                         | 66,75  | 16,75 | 0,3000        | 100,3         |  |
| 9   | Antifebrin | 0,1986       | „                         | 64,6   | 14,6  | 0,1972        | 99,3          | Desgl.   |
| 10  | „          | 0,2570       | „                         | 69,0   | 19,0  | 0,2567        | 99,8          |  |
| 11  | „          | 0,2950       | „                         | 71,8   | 21,8  | 0,2945        | 99,83         |  |
| 12  | „          | 0,2996       | „                         | 72,1   | 22,1  | 0,2986        | 99,6          |  |

Diese Methode wurde in unserem Laboratorium mit verschiedenen Mustern von Antifebrin, von Phenacetin und von Aspirin kontrolliert und lieferte sehr gute Ergebnisse. Deshalb wäre es wünschenswert, diese Methode in die Pharmakopöen aufzunehmen.

Über die Bestimmung von Aspirin, Phenacetin und Antifebrin wie auch von Antipyrin, Pyramidon, Kaffein usw. in Arzneimischungen werde ich in meiner nächsten Arbeit berichten.



# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

**Allgemeine Methoden.** Zum Abtreiben des Ammoniaks bei Kjeldahl-Stickstoffbestimmungen hat J. Green<sup>1)</sup> die Verwendung von direktem Dampf empfohlen. Diese Abänderung besitzt gegenüber der üblichen Ausführungsform des Siedens der Flüssigkeit den Vorzug der Schnelligkeit (Zeitersparnis etwa 66%) und des angenehmeren Arbeitens, da das sonst lästige Stossen der Flüssigkeit vollkommen in Wegfall kommt. Vergleichsversuche unter Verwendung von reinstem Ammoniumsulfat, ferner von Holz, Mehl und andern Materialien ergaben vollkommene Übereinstimmung der erhaltenen Ergebnisse bei Destillation durch Kochen und durch Dampfeinleitung. Eine zweckmäßige Apparatur ist im Original abgebildet.

Über die Frage, welche Grenzen der hydrolytischen Haltbarkeit für Apparateglas zu fordern sind, hat kürzlich F. H. Zschacke<sup>2)</sup> berichtet. Nach der Standardgriessprobe der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft wird die hydrolytische Prüfung an einem Glaspulver bestimmter Körnung vorgenommen, dessen Menge 10 g Glas vom spez. Gewicht 2,5 entspricht. Diese Probe wird 5 Stunden lang mit Wasser zum Sieden erhitzt; die erhaltene Lösung wird zur Trockne eingedampft. Die Apparategläser werden in folgende Klassen eingeteilt:

| Klasse | mg Rückstand | Benennung                   |
|--------|--------------|-----------------------------|
| I      | 0—10         | wasserbeständige Gläser     |
| II     | 10—15        | resistente Gläser           |
| III    | 15—25        | härtere Apparategläser      |
| IV     | 25—50        | weichere Apparategläser     |
| V      | mehr als 50  | mangelhafte Apparategläser. |

Nach der Vorschrift des DIN DENOG 62 werden 2 g Glaspulver bestimmter Körnung 1 Stunde bei 98—100° mit Wasser ausgelaugt. Die in Lösung gegangene Alkalimenge wird durch Titration mit 0,01 n-Alkalilauge bestimmt. Die Apparategläser werden in folgende Klassen eingeteilt:

|        |               |                                     |
|--------|---------------|-------------------------------------|
| Klasse | I . . . . .   | 6— 60 mg/1000 Na <sub>2</sub> O     |
| „      | II . . . . .  | 60— 120 mg/1000 Na <sub>2</sub> O   |
| „      | III . . . . . | 120— 500 mg/1000 Na <sub>2</sub> O  |
| „      | IV . . . . .  | 500—1200 mg/1000 Na <sub>2</sub> O  |
| „      | V . . . . .   | über1200 mg/1000 Na <sub>2</sub> O. |

Der Verfasser schlägt in Übereinstimmung mit dem Entwurf zum Normenblatt DIN DENOG 61 vor, dass für chemische Apparategläser nur Gläser der ersten drei Klassen zur Verwendung kommen sollen,

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 160 (1931). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **55**, 580 (1931).

während Gläser aus Klasse IV nur für Standflaschen und ähnliche Geräte zu verwenden sind. Gläser, die eine höhere hydrolytische Alkaliabgabe zeigen, sind auf die Dauer gegen feuchte Luft und besonders gegen Laboratoriumsluft nicht widerstandsfähig.

Die Bedeutung der Art der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung hat J. L. Gendrel<sup>1)</sup> kürzlich besprochen. Der Verfasser warnt vor einem Festhalten an Benzol als wasserentziehendem Mittel, das für einen gross-technischen kontinuierlichen Betrieb nur wenig geeignet ist. Zumindest muss die geringe Dekantierungsfähigkeit des Benzols durch Zusätze von Wasser oder andern Flüssigkeiten ausgeglichen werden. Als besser geeignet hat sich bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen die Verwendung von Äthylacetat (1:1) und besonders von zwischen 101 und 102° siedendem Benzin erwiesen. Mit letzterem erhält man ein ternäres Gemisch, dessen obere Schicht 63% und dessen untere 37% beträgt, wobei letztere 18% Wasser enthält. Daraus errechnet sich ein Wert von 6,66% Wassergehalt des ternären Gemisches.

Im Anschluss daran wird die Verwendung eines Benzin-Benzol-Gemisches besprochen; mit diesem erhält man 18% untere Schicht mit einem Wassergehalt von ungefähr 30%, die sich sehr zuverlässig abdekantieren lässt.

Die bekannte Unmöglichkeit, eine indirekte Analyse von einem System mit mehr als zwei unbekannten Komponenten durchzuführen, hat kürzlich E. Rinck<sup>2)</sup> mathematisch begründet.

Nur wenn es möglich ist, eine der Komponenten in einem Dreistoffgemisch chemisch zu entfernen und damit zu einem binären Gemisch zu gelangen, lässt sich eine indirekte Analyse durchführen.

Eine physikalische Methode zur Bestimmung des Chlorkaliumgehaltes in Sylviniten haben E. Cornec und H. Krombach<sup>3)</sup> ausgearbeitet. Diese beruht auf dem Prinzip der Messung der Wärmetönung beim Versetzen von festem Sylvinit mit gesättigter Natriumchloridlösung, wobei das Kaliumchlorid des Sylvinites gelöst und eine entsprechende Menge Natriumchlorid ausgefällt wird.

Die in einem Calorimeter messbare negative Wärmetönung ist direkt proportional dem Chlorkaliumgehalt des Sylvinites. Die Eichung des Apparates erfolgt durch Verwendung synthetischer Gemische von Kaliumchlorid und annähernd kaliumchloridfreiem Sylvinit.

Zur Reinigung von Dinatriumphosphat von in ihm enthaltenen Natriumsulfat haben M. Lemarchands und C. Tranchat<sup>4)</sup> die Verwendung von Dibariumphosphat vorgeschlagen. Die Begründung dieser Methode wird durch Berechnung des Gleichgewichtes  $K = \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  erbracht.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **130**, 23 (1931). — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 1465 (1931). — <sup>3)</sup> Compt rend. **194**, 784 (1932). — <sup>4)</sup> Compt. rend. **192**, 50 (1931).

Eine Methode von J. C. Harra<sup>1)</sup> gestattet es, Aminostickstoff noch in einer Konzentration von 1:1000000 zu bestimmen.

Zu diesem Zweck werden die beiden Büretten A und B (Abb. 3) bis zu den Hähnen C und D mit Quecksilber gefüllt. Die zu untersuchende

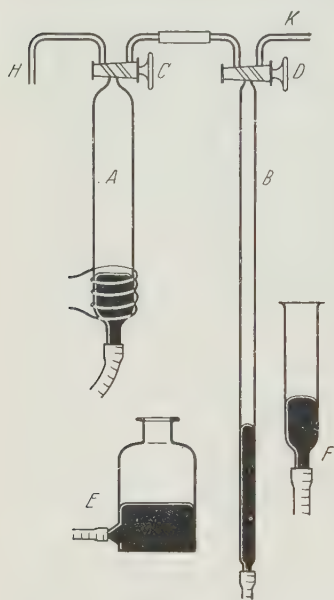


Abb. 3.

Flüssigkeit saugt man von H aus nach A ein, stellt durch Senken von E in A Vakuum her, erwärmt die Lösung mit einer beweglichen Heizspirale, um etwa gelöste Gase auszutreiben und entfernt letztere nach Heben von E durch H. Im Anschluss daran saugt man 4 ccm Eisessig und 2 ccm 5%ige Natriumnitritlösung von H vorsichtig ein, ohne Luftblasen nachzuziehen und lässt unter mehrmaligem Heben und Senken von E 10–30 Minuten stehen, kocht die Lösung nochmals aus, führt das entwickelte Gas nach B über, lässt die verbrauchte Lösung durch H ab, saugt 8 ccm alkalische Permanganatlösung (50 g Permanganat und 25 ccm Kalilauge im Liter) ein, drückt das Gas von B nach A zurück, um das in ihm enthaltene Stickoxyd zu entfernen, führt den nunmehr reinen Stickstoff nach B über und misst das Volumen. Durch eine Blindbestimmung vor Beginn des Versuchs wird der durch Verwendung der

Reagenzien bedingte Fehler festgestellt.

H. Brückner.

**Optische Methoden.** Studien über die Anwendbarkeit des Woodschen Lichtes hat L. Colombier<sup>2)</sup> beschrieben. So zeigt vor allem Umbelliferon bei der acidimetrischen Maßanalyse bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration  $p_H = 6,5$  deutliche Fluorescenz selbst bei Titration mit 0,001 n-Lauge, so dass sich diese Reaktion besonders bei der Untersuchung gefärbter saurer Wässer, wie von Färbereiabwässern und von Rotweinen gut verwenden lässt.

Für die Anwendung des Woodschen Lichtes bei qualitativen Prüfungen wurden folgende neue Verfahren ausgearbeitet:

1. Nachweis von Äpfelsäure als Umbelliferon. Einige ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit 1 ccm einer 1%igen Lösung von Resorcin auf einem Uhrglas zur Trockne abgedampft; den Rückstand nimmt man mit 1 ccm 85%iger Schwefelsäure auf, erwärmt 5 Minuten auf dem Wasserbad, verdünnt mit 10 ccm Wasser, neutralisiert mit Natronlauge und prüft mit Woodschem Licht. Bei Anwesenheit von Äpfelsäure tritt bereits bei Mengen von 0,1 mg intensiv blaue Fluorescenz ein.

<sup>1)</sup> Analyst 56, 527 (1931). — <sup>2)</sup> Ann. falsific. 24, 89 (1931).

2. Nachweis von Citronensäure. Citronensäure wird zunächst in Acetondicarbonsäure übergeführt; einige *ccm* der Lösung werden zum Sieden erhitzt und mit Kaliumpermanganat bis zum Erhalt einer hellgelben Lösung versetzt. Darauf gibt man 1 *ccm* 0,1%ige Resorcinlösung zu und behandelt die Lösung genau wie bei 1 weiter. Man erhält eine intensiv violette Fluorescenz.

3. Nachweis von Resorcin. Etwa 1 *mg* der zu prüfenden Substanz wird mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 1 *ccm* Acetessigester versetzt und im Woodschen Licht geprüft. Bereits 0,05 *mg* Resorcin ergeben eine intensiv violette Fluorescenz. Andere Phenole zeigen diese Reaktion nicht, nur  $\beta$ -Naphthol ergibt blaue Fluorescenz, zum Unterschied von Resorcin jedoch bereits ohne Zugabe von Acetessigester.

Die Empfindlichkeit der photometrischen Bestimmung des Auftretens von Trübungen mit dem Tyndallometer und dem Pulfrich-Stufenphotometer wurde von W. G. Eversole und R. W. Mc Lachlan<sup>1)</sup> zu etwa  $\pm 1,10 \cdot 10^{-7}$  Mol/Liter festgestellt. Nach dieser Methode durchgeführte Löslichkeitsbestimmungen von Silberchlorid und Mercurochlorid in wässriger, salpetersaurer und überchlorsaurer Lösung ergaben bei 25° folgende Werte:

#### Löslichkeit von Silberchlorid (25° C)

|   |                                |
|---|--------------------------------|
| in reinem Wasser . . . . .                  | $1,53 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter |
| in salpetersaurer Lösung (0,0024 m) . . . . | $1,43 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter |
| desgl. (0,524 m) . . . . .                  | $2,37 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter |

#### Löslichkeit von Mercurochlorid (25° C)

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| in salpetersaurer Lösung (0,005 m) . . . . . | $5,2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter  |
| desgl. (0,100 m) . . . . .                   | $5,8 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter  |
| in überchlorsaurer Lösung (0,005 m) . . . .  | $4,7 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter  |
| desgl. (0,200 m) . . . . .                   | $6,3 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter. |

Unter der Voraussetzung, dass die Mehrzahl der Trübungen, die in der chemischen Analyse Verwendung finden, den gleichen Farbton besitzt, wird von J. A. de Loureiro<sup>2)</sup> der Versuch gemacht, ihre absolute Helligkeit gegenüber einem universell reproduzierbaren Wert zahlenmäßig auszudrücken. Dieser Wert wird durch nach H. Kleinmann<sup>3)</sup> erzeugte Phosphattrübungen dargestellt, und zwar von einem  $m/50000$  und  $m/100000$  Phosphatgehalt, die ungefähr dem optimalen Bereich der Trübungsintensität für die nephelometrische Messung entsprechen.

Als haltbarer Trübungsstandard mit für die meisten Bestimmungen ausreichenden Helligkeitsspannweiten wird der feste Trübungsstandard nach H. Kleinmann empfohlen, der durch Vergleich mit den Phosphattrübungen sorgfältig geeicht werden soll.

Der Wert jeder Trübung wird dann durch Vermittlung des Trübungsstandards in bezug auf eine bestimmte Phosphattrübung bei bestimmter

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 864 (1932). — <sup>2)</sup> Biochem. Ztschrift. **224**, 337 (1930). — <sup>3)</sup> Kolloid-Ztschrift. **36**, 171 (1925).



Fensterhöhe absolut ausgedrückt. Auf diesen absoluten Ausdruck gestützt, wird für jede Bestimmung eine Kurve (oder ein Nomogramm) konstruiert, die bei Anwendung einer konstanten Vorschrift der Trübungs-erzeugung den Gehalt an trübender Substanz ohne Umrechnung aus der gefundenen Fensterhöhe ergibt.

Die Anwendung derartiger Kurven vereinfacht jede nephelometrische Bestimmung, erhöht die Genauigkeit und gestattet überhaupt die Bestimmung von Substanzen, die nicht in reinem Zustand zu erhalten sind und für die keine gleichartige Vergleichslösung zu beschaffen ist.

Die Anwendungsmöglichkeiten der photoelektrischen Zelle in der chemischen Analyse haben kürzlich R. Tarlet und A. Goin<sup>1)</sup> zusammengestellt. Dieser verhältnismäßig einfache und widerstandsfähige Apparat kann an Stelle der visuellen Beobachtung zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Besondere Vorteile dürften sich hierbei jedoch nicht ergeben.

H. Brückner.

**Viscosimeter.** Einige Abänderungen, bezw. Ergänzungsvorrichtungen des in den Vereinigten Staaten als Standard-Instrument eingeführten Saybolt-Viscosimeters hat C. Winning<sup>2)</sup> angegeben.

Das Saybolt-Viscosimeter ist bestimmt zur Prüfung dickflüssiger Öle für Brenn- und Schmierzwecke bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Die geringste Menge, die bei der Anwendung desselben erforderlich ist, beträgt 80 ccm. Der Verfasser beschreibt ein von Adkins angegebenes Hilfsinstrument, das in das Saybolt-Viscosimeter eingesetzt wird und schon mit 15 ccm die Viscosität zu bestimmen gestattet.

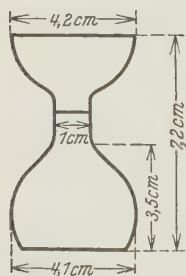


Abb. 4.

Weiterhin teilt der Autor die Dimensionen eines Viscosimeters (Abb. 4) mit, das zur Untersuchung zähflüssiger Öle dient; man bestimmt mit ihm die Zeit, in welcher 28,6 ccm ausfließen.

Im einzelnen wurde dabei festgestellt, dass unabhängig von der Viscosität des Öls die Zeitdauer des Ausfließens von 60 ccm genau das Dreifache der von 28,6 ccm beträgt, wie nachstehende auszugsweise wieder-

gegebene Tabelle zeigt:

| Ausflusszeit für |               | Verhältnis<br>dieser Zeiten |
|------------------|---------------|-----------------------------|
| 60 ccm/Sek.      | 28,6 ccm/Sek. |                             |
| 2354             | 788           | 2,98                        |
| 1846             | 617           | 2,99                        |
| 1139             | 379           | 3,00                        |
| 784              | 262           | 3,00                        |
| 383              | 128           | 2,99                        |

H. Brückner.

<sup>1)</sup> Ann. falsific. 24, 395 (1931). — <sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 417 (1930).

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

**Chrom und Vanadin.** E. Zintl und Ph. Zaimis<sup>1)</sup> haben zuerst die Chromtitration neben Vanadinsäure und grösseren Mengen Eisen mit arseniger Säure ausgeführt; jetzt titrieren sie Chrom und Vanadin in Ferrolegierungen und Edeltählen potentiometrisch mit arseniger Säure in Gegenwart einer geringen Menge von Mangan als Katalysator.

Infolge der katalytischen Wirkung des Mangans geht die Reduktion der Chromsäure durch arsenige Säure unter Zwischenbildung von fünf-wertigem Chrom vor sich. In ganz manganfreien Lösungen geht die Reduktion nur sehr zögernd zu Ende; potentiometrisch findet man unter diesen Umständen immer etwas zu wenig Chrom. In Gegenwart von 0,05—0,08 *mg* Mangan verläuft die Reaktion aber rasch und quantitativ, auch in ganz eisenfreien Lösungen. Wahrscheinlich wird durch das Mangan die Dismutation von  $\text{Cr}^{\text{V}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{III}}$  und  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  auf dem Umweg über höhere Oxydationsstufen des Mangans katalysiert. Zu viel Mangan darf nicht anwesend sein, weil das von  $\text{Cr}^{\text{V}}$  höher oxydierte Mangan durch arsenige Säure sehr langsam reduziert wird und man deshalb zu wenig Chrom findet. Die angegebene Menge von 0,05—0,08 *mg* Mangan bedingt keinen merkbaren Fehler.

Wird bei Abwesenheit von Mangan die Chromsäure in Gegenwart von Vanadinsäure mit arseniger Säure titriert, so wird auch etwas Vanadinsäure reduziert. Diese Nebenreaktion kann nicht durch lokale Einwirkung überschüssiger arseniger Säure erklärt werden, denn diese reagiert zu langsam mit Vanadinsäure. Diese Nebenreaktion tritt auch nicht auf, wenn Chromsäure und Vanadinsäure nacheinander (in Gegenwart von  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) mit überschüssiger arseniger Säure und Ferrosulfat titriert werden. Wahrscheinlich wirkt auch hier  $\text{Cr}^{\text{V}}$  beim Übergang in  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  stärker reduzierend als  $\text{Cr}^{\text{III}}$  und da das Potential  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  nicht viel grösser ist als das von  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ , so kann auch Vanadinsäure zum Teil durch wenig  $\text{Cr}^{\text{V}}$  reduziert werden.

Diese, durch  $\text{Cr}^{\text{V}}$  vermittelte Reduktion der Vanadinsäure macht auch die Schutzwirkung des Mangans erklärlich, denn einerseits oxydieren die aus  $\text{Cr}^{\text{V}}$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$  entstehenden höheren Oxydationsstufen des Mangans das  $\text{V}^{\text{IV}}$  rasch wieder zu  $\text{V}^{\text{V}}$  und andererseits wird durch  $\text{Mn}^{\text{II}}$  die Umsetzung des  $\text{Cr}^{\text{V}}$  beschleunigt und dadurch die Reduktionswirkung von  $\text{Cr}^{\text{V}}$  auf  $\text{V}^{\text{V}}$  verringert.

In 20% Schwefelsäure enthaltender Lösung kann bei Gegenwart von wenig Mangan Chromsäure mit arseniger Säure und anschliessend Vanadinsäure mit Ferrosulfat rasch und genau titriert werden. Nickel, Molybdän und nicht zu grosse Mengen von Phosphorsäure und Salpetersäure sind ohne Einfluss. Wolframsäure beeinflusst die Titrationsen auch nicht,

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 543 (1928).

wenn die richtige Menge Phosphorsäure zugesetzt wird, bei bis zu 50 *mg*  $\text{WO}_3$  genügen 10 *ccm* und bei bis zu 85 *mg* 30 *ccm* Phosphorsäure (D 1,74). Mehr als 50 *ccm* Phosphorsäure wirkt auf die Qualität der Potentialsprünge in ungünstiger Weise. Setzt man weniger als die angegebenen Mengen Phosphorsäure zu, so erhält man für das Chrom richtige, für das Vanadin aber zu niedrige Werte. Die Lösung wird dabei zum Schluss nicht blau, sondern bleibt grünlich gefärbt. Durch den Zusatz von Phosphorsäure treten die beiden Endpunkte bei etwas höheren Potentialwerten ein.

Bei dem Titrationsverfahren der Verfasser stört Mangan, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist, und der Potentialsprung am Ende der Vanadintitration ist um so schlechter ausgeprägt, je mehr Eisen in Lösung ist. Zur Abtrennung dieser beiden Körper schliesst man deshalb die Proben nicht nass, sondern durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd auf. Die Schmelze weicht man mit verdünnter Natronlauge auf und wäscht auch den unlöslichen Teil damit aus. Das in geringer Menge vorhandene Ferrat und Manganat reduziert man mit etwas Wasserstoffsuperoxyd, von dem ein Überschuss durch Kochen rasch zerstört wird. Nach dem Filtrieren enthält das alkalische Filtrat quantitativ Chrom, Vanadin und Molybdän in den höchsten Oxydationsstufen, ausserdem Wolframsäure, falls Wolfram vorhanden war. Es hat sich herausgestellt, dass das Aufweichen der Schmelze und das Auswaschen mit verdünnter Natronlauge geschehen muss; bei Verwendung von reinem Wasser hält das Unlösliche, namentlich bei höheren Vanadinegehalten, merkbare Mengen von Vanadin hartnäckig zurück. Durch die Behandlung mit Natronlauge wird der in körniger Form vorhandene, leicht filtrierbare Eisenniederschlag nach eingehenden Versuchen der Verfasser absolut frei von Chrom, Vanadin oder Molybdän in einer einzigen Bearbeitung erhalten, wenn der Aufschluss der Probe vollständig war.

Der Aufschluss der in möglichst feinkörniger Form vorliegenden Proben erfolgt am besten in einem Eisentiegel von 50—100 *ccm* Fassungsraum durch Schmelzen mit 6—10 *g* Natriumsuperoxyd für je 1 *g* Einwage. Bei sehr feinkörnigen Proben mischt man den Superoxyd zur Abschwächung der Reaktion etwa die gleiche Menge wasserfreier Soda bei. Die Einwage (0,5—5 *g*) richtet sich nach dem Gehalt der Proben und kann aus der Tabelle S. 42 ersehen werden.

Ausführung. Das Material wird mit der nötigen Menge Peroxyd, bzw. dem Peroxyd-Sodagemisch in dem Eisentiegel gut vermischt und zunächst langsam über kleiner Flamme erhitzt, bis alles geschmolzen ist. Dann erhitzt man den bedeckten Tiegel unter häufigem Umschwenken über voller Flamme, bis in der Schmelze (nach etwa 10 Minuten) keine grösseren Teilchen mehr wahrzunehmen sind. Nach dem Erkalten, das man durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt, wird in einem bedeckten Becherglas von 500 *ccm* Inhalt mit 100 *ccm* heisser 2 *n*-Natronlauge über kleiner Flamme digeriert, bis die Schmelze vollständig aufgeweicht ist, dann nimmt man den Tiegel heraus und spült ihn mit möglichst wenig Lauge ab. Bei grösseren Einwägen (über 3 *g*) bleibt bisweilen hierbei ein kleiner Teil der Probe unaufgeschlossen auf dem Tiegelboden

fest haften: in diesem Fall gibt man nochmals etwas Peroxyd in den getrockneten Tiegel, schmelzt kurze Zeit über der Flamme und weicht mit der schon verwendeten Flüssigkeit auf, um das Volumen der Lösung nicht zu sehr zu vergrössern.

Zu der über dem Niederschlag stehenden Lösung, die gewöhnlich grün oder rot gefärbt ist, setzt man unter Umrühren einige *ccm* 3%igen Wasserstoffsuperoxyds, kocht 10 Minuten unter Umrühren und filtriert dann durch eine Jenaer Glasfilternutsche von etwa 9 *cm* Durchmesser und der geringsten Porenweite ( $< 7$ ) in einen 500 *ccm* fassenden Messkolben. Papierfilter halten oft Chromat hartnäckig zurück. Als Filtriervorrichtung benutzen die Verfasser einen geräumigen, auf einer Platte luftdicht sitzenden Saugbehälter ohne Boden, in welchem sich der Messkolben befindet, in dessen Hals die unten ausgezogene und schwach umgebogene Röhre der Glasnutsche hineinragt. Der in dünner Schicht auf der grossen Filterfläche befindliche Niederschlag wird mehrmals mit 2 n-Natronlauge nachgewaschen, wozu etwa 2 Minuten erforderlich sind.

Der Messkolben wird nun auf Zimmertemperatur abgekühlt und zur Marke aufgefüllt. Je nach den vorhandenen Chrom- und Vanadinmengen pipettiert man 20—100 *ccm* der Lösung in das zur Titration dienende, 500 *ccm* fassende Becherglas ab. Zu diesem Lösungsanteil gibt man vorsichtig ( $\text{CO}_2$ !) reinste, kalte verdünnte Schwefelsäure (1:1 Vol.), ferner 2—3 *ccm* Manganosulfatlösung (120 *mg*  $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ /1000), wenn nötig noch Wasser bis zu etwa 200 *ccm* und titriert potentiometrisch kalt zuerst mit arseniger Säure und dann mit Ferrosulfat. Die Arsenigsäurelösung sei bei kleineren Chrommengen 0,02 n, bei Gehalten bis zu 3% Chrom 0,1 n; für die Vanadintitration verwende man 0,025 n- $\text{FeSO}_4$ -Lösung.

Zum Ansäuern der alkalischen Lösung darf man keine konzentrierte Schwefelsäure nehmen, weil sonst infolge der starken Erwärmung etwas Chromsäure zerfallen kann; die titrationstfertige Lösung muss in jedem Fall 25 Vol.-% konz. Schwefelsäure enthalten. Um dem Einfluss der verwendeten konz. Schwefelsäure Rechnung zu tragen, macht man am besten damit einen Blindversuch unter Verwendung einer eingestellten Kaliumbichromatlösung. Frisch über Chromsäure destillierte Schwefelsäure ergab stets theoretische Werte.

Enthält die Probe Wolfram, so versetzt man die Lösung vor Zugabe der Schwefelsäure mit 30 *ccm* Phosphorsäure (D 1,74), die selbst für Proben mit 20% Wolfram genügen.

Die Titrationen werden immer bei Zimmertemperatur ausgeführt, da ja kein Eisen vorhanden ist. Das Anfangsvolumen der zu titrierenden Lösung beträgt am besten 200 *ccm*, man kann aber noch 2 *mg* Chrom oder Vanadin in einem Volumen von 500 *ccm* titrieren, nur erfolgt hier die Einstellung der Potentiale etwas langsamer und die Korrektur für die verwendete Schwefelsäure wird entsprechend grösser. 40 *ccm* reine konzentrierte Schwefelsäure des Handels bewirkten z. B. einen Minderverbrauch von 0,025 *ccm* 0,1 n- oder 0,12 *ccm* 0,02 n- $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung.



## Resultate:

| Nr. | Einwage<br>g | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lö-<br>sung*) | % Cr          |                | % V           |                | Ni<br>%     | W<br>% |
|-----|--------------|---|---------------|----------------|---------------|----------------|-------------|--------|
|     |              |   | ge-<br>funden | angegeben      | ge-<br>funden | angegeben      |             |        |
| 1   | 0,48         | 1/10  | 0,1 n         | 65,3<br>65,1   | 65,2          | —              | —           | —      |
|     | 0,59         |   |               |                |               |                |             |        |
| 2   | 1,72         | 1/10  | "             | 12,90<br>12,89 | 12,9          | —              | —           | —      |
|     | 1,72         |   |               |                |               |                |             |        |
| 3   | 0,58         | "   | "             | 4,13<br>4,16   | 4,15          | —              | —           | —      |
|     | 0,59         |   |               |                |               |                |             |        |
| 4   | 1,76         | 3/10  | 0,02 n        | 1,020<br>1,027 | 1,02          | —              | —           | —      |
|     | 1,77         |   |               |                |               |                |             |        |
| 5   | 0,49         | 1/10  | "             | 18,56<br>18,48 | 18,5          | —              | —           | 8,10   |
|     | 0,36         |   |               |                |               |                |             |        |
| 6   | 2,63         | 1/5   | "             | 0,357<br>0,358 | 0,35          | —              | —           | 8,13   |
|     | 1,72         |   |               |                |               |                |             |        |
| 7   | 0,90         | 1/50  | 0,1 n         | —              | —             | 59,33<br>59,27 | 59,3        | —      |
|     | 0,98         |   |               |                |               |                |             |        |
| 8   | 4,95         | 1/10  | "             | 3,55<br>3,54   | 3,52—3,60     | 0,769<br>0,764 | 0,757—0,803 | —      |
|     | 5,07         |   |               |                |               |                |             |        |
| 9   | 5,11         | 1/5   | "             | 1,01<br>1,02   | 1,02—1,04     | 0,218<br>0,216 | 0,207—0,218 | —      |
|     | 5,13         |   |               |                |               |                |             |        |

\*) Zur Titration gelangt ein aliquoter Teil der Einwage, bei Vers. 1 z. B. 1/10.

Die Potentialmessungen wurden durch Kompensation mit Hilfe eines einfachen Messdrahtes und eines empfindlichen Zeigergalvanometers<sup>1)</sup> als Nullinstrument ausgeführt. Der als Indikatorelektrode dienende Platindraht wurde vor jeder Titration in heisse Chromschwefelsäure getaucht und mit Wasser abgespült. Die Titrationsen lassen sich noch einfacher mit einer Einrichtung ohne Kompensation ausführen, bei der ein Spiegelgalvanometer mit objektiver Ablesung über einem Hochohmwidderstand an die Titrationskette angeschlossen wird.

W. M. Hartmann.

### III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von  
L. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. H. Bode und H. Ludwig, Experimentelle Einführung in das Wesen organisch-chemischer Reaktionen, insbesondere für Lehramtskandidaten. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933. Preis kart. RM. 1.50.

Auf 48 Seiten werden von den Verfassern die wichtigsten Reaktionen der organischen Chemie beschrieben, die etwa in einem Praktikum für

<sup>1)</sup> Vergl. E. Zintl und G. Rienäcker, Ztschrft. f. anorg. Chem. 161, 374 (1927).

Kandidaten des höheren Lehramtes in Betracht kommen, um diese, nachdem sie die Vorlesung über organische Experimentalchemie gehört haben, aus eigener Erfahrung mit den Grundlagen der organischen Chemie vertraut zu machen. Im Vorwort wird nicht mit Unrecht darauf hingewiesen, dass es unter Umständen für eigentliche Chemie-Studierende nützlich sein kann, vor dem Beginn der präparativen Arbeiten durch das Studium der Reaktionen sich ein etwas tieferes Verständnis für das organisch-chemische Arbeiten anzueignen.

A. Friedrich, *Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse*. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien. Preis kart. RM. 6.—.

Diese dem Andenken Fritz Pregls gewidmete Schrift dient dem weiteren Aufbau der quantitativen organischen Mikroanalyse. Ausgehend von den Preglschen Methoden werden in vielen Fällen vereinfachte und verbesserte Arbeitsverfahren beschrieben, die die Sicherheit der Bestimmungen erhöhen sollen. In dieser Weise werden die Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, den Halogenen, Schwefel, Phosphor und Arsen besprochen; ausserdem werden noch behandelt die Bestimmung von Metallen in Salzen, die Elektroanalyse, die Bestimmung von Carboxyl-, Methoxyl- und Äthoxylgruppen, die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff, die Bestimmung der Acetylgruppe und diejenige des aktiven Wasserstoffs in Hydroxylgruppen. Weiter folgen dann noch Kapitel über Mikromaßanalyse und Mikromolekulargewichtsbestimmung. Das Buch enthält in gedrängter Darstellung eine Fülle wertvoller und wichtiger Angaben, die offensichtlich alle auf eigenen Erfahrungen des Verfassers beruhen.

A. Stoll, *Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten*. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis kart. RM. 3.—.

Nach einem in der Vereinigung schweizerischer Naturwissenschaftler gehaltenen Vortrag gibt A. Stoll in der eben genannten Schrift einen sehr fesselnd geschriebenen Überblick über die Entwicklung und die Probleme der biochemischen Forschung. In mehr erzählender Form wird der Leser in die Gedankenwelt vor allem Willstätters eingeführt und erfährt manches von Freuden und Mühen des Forschers, von denen die Darstellungen der endgültigen Ergebnisse nichts berichten.

Clement Duval, *Manipulations de Chimie*, Verlag von Masson et Cie., Paris 1933. Preis Francs 65.—.

Es handelt sich hier um eine Zusammenstellung von Arbeitsvorschriften für präparative Arbeiten, die neben 420 organisch-chemischen Präparaten auch 300 anorganische enthält. Die Einzelvorschriften sind durchweg ganz kurz und präzise gefasst; bei jeder einzelnen ist die betreffende Literaturstelle angegeben.

L. Fresenius.

## 2. Qualitative und quantitative Analyse.

**Lösungsmittel.** Für den Nachweis von Benzol und dessen nächsten Homologen, deren Feststellung in Lösungsmitteln oft in

gewerbehygienischer Beziehung erwünscht ist, hat H. H. Weber<sup>1)</sup> Reaktionen angegeben.

Dazu ist es zunächst erforderlich, die Polynitroverbindungen des Benzols und seiner Homologen herzustellen, indem 0,5 *ccm* der aromatischen Kohlenwasserstoffe — bei Nachweis geringer Mengen in Benzin entsprechend mehr (bis 5 *ccm*) — mit 1 *ccm* konz. Salpetersäure und 2 *ccm* 100%iger Schwefelsäure 1 Minute kräftig geschüttelt werden. Nach dem Abkühlen wird 0,1 *ccm* der sauren Schicht mit einer Pipette in ein Reagensglas abgezogen, und mit 1 *ccm* destilliertem Wasser versetzt (wobei die Nitrokörper als Suspension ausgefällt werden); mit der so vorbereiteten Probe werden die im nachstehenden beschriebenen Reaktionen ausgeführt.

1. Nachweis von Benzol. Zu 0,5 *ccm* dieser wässrigen Suspension gibt man 1 *ccm* Isoamylalkohol und 2 *n*-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, darauf 2 *g* festes Ätznatron und schüttelt etwa 1 Minute lang. Wenn nur Benzol vorhanden ist, bleibt die Amylalkoholschicht im wesentlichen farblos — gelegentlich zeigen sich schwachrote Färbungen — sind dagegen höhere Homologe anwesend, wird der Amylalkohol nach vorübergehenden wechselnden Färbungen schmutzigbraun unter Bildung breiartiger Reaktionsprodukte. Am Schluss der Reaktion soll noch überschüssiges festes Ätznatron vorhanden sein. Wenn diese Lösung jetzt mit 1 *ccm* Aceton überschichtet wird, so färbt sie sich intensiv blau bis permanganatviolett; bei längerem Stehen geht dieser Farbton in Braun über.

Der Reaktionsmechanismus dieses Nachweises beruht darauf, dass Dinitrobenzol auch in stark alkalischer Lösung im Gegensatz zu den meisten andern Alkoholen mit Amylalkohol kaum reagiert, während die Polynitroverbindungen der Benzolhomologen dabei in mit Aceton nicht mehr reaktionsfähige Verbindungen übergeführt werden.

Benzol lässt sich auf diese Weise ohne Schwierigkeit ferner in Mischungen mit Äthylalkohol oder Trichloräthylen nachweisen, während eine physikalische Trennung dieser Verbindungen von ähnlichem Siedepunkt nur sehr schwierig durchführbar ist.

2. Nachweis von Nitrobenzol. Der Nachweis von Nitrobenzol ist der gleiche wie der von Benzol. Bei einem positiven Ausfall der Reaktion ist daher zuvor durch eine fraktionierte Destillation eine Trennung der beiden Komponenten durchzuführen. In Zweifelsfällen versetzt man 10 *ccm* des Gemisches der Kohlenwasserstoffe in einem grossen Reagensglas mit 10 *ccm* absolutem Alkohol und 5 *ccm* konz. Salzsäure, gibt dazu einige Stückchen Zinn und verkupfertes Zink, mischt das Ganze gut durch und erhitzt in einem Wasserbad eine halbe Stunde lang zum Sieden.

Nach dem Erkalten trennt man die beiden Schichten in einem Scheidetrichter und prüft die wässrige untere Schicht nach der Reaktion von J. Peset<sup>2)</sup> auf Anilin.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **55**, 201 (1931). — <sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **48**, 37 (1909).

3. Nachweis von Toluol. 0,5 *ccm* der wässrigen Suspension der Polynitroverbindungen werden mit 1 *ccm* Benzylalkohol versetzt; das Ganze wird geschüttelt, mit 2 *n*-Natronlauge alkalisiert und nochmals kräftig geschüttelt. Bei Anwesenheit von Toluol färbt sich die Alkoholschicht — zuweilen über violett — charakteristisch braunrot. Benzol und Xylol ergeben nur sehr schwache graugrüne Färbungen und stören somit nicht.

4. Nachweis von Xylol. 0,5 *ccm* der wässrigen Suspension der Polynitroverbindungen werden mit 1 *ccm* Cyclohexanol geschüttelt, mit 2 *n*-Natronlauge alkalisiert und nochmals kräftig durchgeschüttelt. Die Alkoholschicht färbt sich daraufhin intensiv grün. Diese Färbung wird hauptsächlich durch *m*-Xylol bewirkt, das im Handelsxylol zu etwa 70—85% enthalten ist. Benzol und Toluol ergeben unter gleichen Bedingungen eine Rotfärbung des Cyclohexanols, so dass bei Anwesenheit grösserer Mengen derselben (über 10%) die grüne Färbung nach Braun verändert wird. Bei höheren Anteilen an den letzteren Kohlenwasserstoffen ist daher zuvor eine fraktionierte Destillation durchzuführen.

Wenn die zu untersuchende Menge für eine Destillation nicht ausreicht, werden die Kohlenwasserstoffe im gleichen Volumen 96%igem Alkohol gelöst und langsam bis zum Entstehen einer Trübung mit Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich zunächst nur Xylol ab, sodass auf diese Weise in 10 *ccm* Gemisch noch 2,5% Xylol gut nachgewiesen werden können.

Die dem Xylol nahestehenden Kohlenwasserstoffe ergeben nach der gleichen Reaktion folgende Färbungen:

|                |                                       |
|----------------|---------------------------------------|
| Äthylbenzol    | Sdp. 136° = graugrün, wenig intensiv. |
| i-Propylbenzol | „ 153° = schwach rosa.                |
| Cumol          | „ 153° = dunkelbraun.                 |
| n-Propylbenzol | „ 157° = rotbraun, wenig intensiv.    |
| Mesitylen      | „ 164° = hellgelb.                    |

Für die Nachweisgrenzen obiger Reaktionen wurden folgende Grenzwerte festgestellt:

|                        | Benzol | Toluol | Xylol                   |
|------------------------|--------|--------|-------------------------|
|                        | %      | %      | %                       |
| In Benzin . . . . .    | 0,01   | 1      | 1                       |
| „ Benzol . . . . .     | —      | 1      | 2,5 (nach Vorreinigung) |
| „ Toluol . . . . .     | 5      | —      | 2,5 (nach Vorreinigung) |
| „ Xylol . . . . .      | 5      | 2      | —                       |
| „ Äthylalkohol . . . . | 1      | —      | —                       |
| „ Trichloräthylen. . . | 0,1    | —      | —                       |
| „ Äthylbenzol . . . .  | —      | —      | 10                      |

Nach Untersuchungen von J. Horiuti<sup>1)</sup> besitzen zahlreiche organische Lösungsmittel, wie aliphatische chlorierte Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **17**, 257 (1932).



stoffe, Benzol, Chlorbenzol, Aceton, Methylacetat und Äther gegenüber Wasser eine 6—19fache Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff. Diese ändert erheblich deren Dichte bei gewöhnlicher Temperatur sowie den Verlauf ihrer Dampfdruckkurven und erklärt wenigstens z. T. die Unterschiede in den entsprechenden Literaturangaben. H. Brückner.

**Acetylcellulose.** Der grosse Bedarf an Acetylcellulose in der Film-, Lack- und Kunstseidenindustrie erfordert genaue analytische Prüfungsmethoden über die Brauchbarkeit und Qualität dieses technischen Produkts. Eine eingehende Zusammenstellung der hierfür in Frage kommenden analytischen Methoden hat W. Fermazin<sup>1)</sup> gegeben.

1. Essigsäuregehalt. Triacetylcellulose besitzt einen theoretischen Essigsäuregehalt von 62,5%, Diacetat einen solchen von 48,8%. Die praktisch gefundenen Werte liegen in der Regel zwischen diesen beiden Grenzzahlen.

Zur analytischen Bestimmung des Essigsäuregehaltes werden etwa 5 g des zu untersuchenden Materials mit 50 ccm 0,5 n-Kalilauge durch 48stündiges Stehen in einem verschlossenen Kolben verseift. Die Lösung wird filtriert, der Rückstand nachgewaschen, das Filtrat mit einer abgemessenen Menge 0,5 n-Schwefelsäure angesäuert und der Säureüberschuss nach Zusatz von Phenolphthalein mit 0,5 n-Lauge zurücktitriert. Der Fehler der Methode beträgt nur etwa  $\pm 0,2\%$ .

Eine genaue Einhaltung dieser durch zahlreiche Versuche als am günstigsten ermittelten Verseifungszeit ist erforderlich, da bei längerem Stehen ein Abbau des Cellulosemoleküls selbst erfolgen kann.

2. Kolloidchemische Messungen. Die charakteristische Kolloideigenschaft der Acetylcellulose ist deren Quellbarkeit.

Zur Bestimmung derselben wird zunächst durch Lösen des Materials eine 30%ige Lösung in Aceton hergestellt, mit Hilfe eines Handgiesschlittens eine 1 mm dicke Schicht der Lösung auf eine ebene Glasplatte aufgetragen und diese bei Zimmertemperatur getrocknet. Von dem erhaltenen Film werden etwa 4 qcm grosse Scheiben geschnitten und deren Quellbarkeit durch Einlegen in 50 ccm Wasser von Zimmertemperatur und stündliche Bestimmung der Gewichtszunahme nach vorsichtigem Abtupfen mit Filtrierpapier bestimmt.

Das Quellungsmaximum wird durchschnittlich nach 8—10 Stunden erreicht, kann jedoch bei schlechter Nassbeständigkeit bereits früher auftreten. Für drei verschiedene Materialien wurden beispielsweise folgende Ergebnisse erhalten:

|                   | Essigsäuregehalt<br>% | Wasseraufnahme in % nach Stunden |      |      |      |      |      |
|-------------------|-----------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|
|                   |                       | 1                                | 3    | 6    | 8    | 12   | 24   |
| Acetylcellulose . | 57,3                  | 4,8                              | 6,9  | 8,2  | 10,0 | 10,2 | 10,1 |
| „ .               | 45,2                  | 14,2                             | 19,3 | 28,2 | 29,0 | 29,2 | 29,0 |
| Cellophan . . .   | 0,4                   | 40,3                             | 50,7 | 56,8 | 57,0 | 57,2 | 57,2 |

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 54, 605 (1930).

Aus dieser Zusammenstellung ist deutlich die Abhängigkeit der Quellbarkeit von dem Essigsäuregehalt des Materials ersichtlich. Diese Quellbarkeitswerte sind fernerhin umgekehrt proportional der Nassfestigkeit von Filmen oder Fäden aus dem gleichen Material und deren Kochbeständigkeit.

Bei Essigsäuregehalten über 52% übt 75%iger Äthylalkohol eine noch intensivere Quellungswirkung als Wasser aus, bei niedrigerem Gehalt sinkt jedoch die Alkoholaufnahmefähigkeit sehr schnell.

3. Viscositätsmessungen. Die Bestimmung der Viscosität erfolgt allgemein mit einer 20 oder 2%igen Lösung der Acetylcellulose in Aceton nach der Kugelfallmethode oder im Ostschens Viscosimeter bei 20, 30, 40, 50 und 60° C.

Zweckmäßiger arbeitet man jedoch mit einer 2%igen Lösung in Ameisensäure im Viscosimeter, da die dabei erhaltenen Viscositätswerte direkt proportional der Zerreißfestigkeit von Filmen oder Fäden aus dem gleichen Material sind und somit Schlüsse auf dessen Güte zulassen. Die Viscosität in Acetonlösung ist im Gegensatz dazu in hohem Grade vom Essigsäuregehalt des Materials abhängig und steigt z. B. bei einer Abnahme der Essigsäure um 10% um 40–50%.

4. Löslichkeitsbestimmung. Mit zunehmender Verseifung einer Acetylcellulose vermindert sich ihre Löslichkeit in Aceton und wird bei einem Essigsäuregehalt von 50% null, während nunmehr in Stufen nacheinander Äthylacetat + 10% Alkohol, Aceton + Benzol + Wasser (1:1:1), Aceton + Wasser als Lösungsmittel in Betracht kommen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit werden etwa 5–10 ccm der 1%igen Acetonlösung in einem Reagensglas aus einer Mikrobürette mit Wasser, Benzol, Toluol oder Hexahydrobenzol bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. Aus diesen Titrationswerten sind daraufhin nach Erfahrungszahlen Rückschlüsse auf die Eignung des Rohstoffes zur Verarbeitung möglich.

Für verschiedene Materialien wurden z. B. folgende Werte erhalten:

| Material             | Essigsäure-<br>gehalt<br>% | Quellbarkeit<br>in Wasser<br>% | Viscosität<br>in Ameisen-<br>säure<br>Sek. | Zerreiss-<br>festigkeit<br>kg/qmm | Titration<br>mit Benzol<br>ccm |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------------|
| Acetyl-<br>cellulose | a 58,2                     | 8,1                            | 590  | 10,1                              | 5,4                            |
|                      | b 58,0                     | 7,9                            | 420  | 7,3                               | 4,2                            |
|                      | c 56,1                     | 11,3                           | 510  | 9,2                               | 5,0                            |
|                      | d 52,3                     | 19,2                           | 330  | 7,0                               | 3,7                            |

Aus diesen Ergebnissen zeigt sich kein direkter Zusammenhang zwischen Essigsäuregehalt und Löslichkeit, dagegen ein solcher zwischen Viscosität und Trockenzerreißfestigkeit.

Als beste Acetylcellulose kann ein völlig acetonlösliches, möglichst hochviscoses Material mit möglichst hohem Essigsäuregehalt gelten.

H. Brückner.

#### IV. Spezielle analytische Methoden.

##### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Fresenius. R. Strohecker.

**Literatur.** A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie. Erster Band, Allgemeine Bestandteile der Lebensmittel. Ernährung und allgemeine Lebensmittelgesetzgebung. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 129.60.

Das Handbuch der Lebensmittelchemie stellt die Fortsetzung und Erneuerung der Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel von J. König dar. Es ist also bestimmt, ein Werk zu ersetzen, das wie kein anderes richtunggebend und fördernd auf den Ausbau der Lebensmittelchemie eingewirkt hat und das in seiner Entwicklung von den zwei schmalen Bänden der ersten zu den sieben stattlichen der vierten Auflage gewissermaßen ein Symbol dafür ist, was alles im Laufe eines halben Jahrhunderts an nahrungsmittelchemischer Arbeit geleistet wurde. Wenn dies ganze Material einschliesslich der im „König“ nicht mehr behandelten Forschungsergebnisse der beiden letzten Jahrzehnte nun erneut zusammengefasst werden soll, so mussten Art, Anlage und Plan dieses Handbuchs sich wesentlich von dem alten Buch unterscheiden. Aus dieser Erwägung heraus haben denn auch die drei Herausgeber etwas ganz Neues gestaltet. In straffer systematischer Einteilung, gestützt auf die Mitarbeit von auf den Einzelgebieten maßgebend tätigen Forschern soll, wie es im Vorwort heisst, das neue Handbuch „in 8 Bänden von zusammen etwa 400 Bogen alles das ausführlich behandeln, was über die Herstellung und Zusammensetzung der Lebensmittel, ihre Eigenschaften, Haltbarmachung und Zersetzung, sowie vor allem auch über die Untersuchung und Beurteilung bekannt ist. Ausgiebig soll ferner zugleich die Lebensmittelgesetzgebung behandelt werden, und zwar sowohl die deutsche als auch die der wichtigsten anderen Kulturstaaen“. Der vorliegende erste Band enthält folgende Kapitel: I. Begriff und Aufgaben der Lebensmittelchemie von H. Fincke. II. Die wichtigsten Bestandteile der Lebensmittel a) Wasser, b) Proteine und sonstige Stickstoffverbindungen, beide Abschnitte von J. Tillmans und P. Hirsch, c) Fette, einschliesslich Wachse, Harze und ätherische Öle von A. Bömer, d) Kohlenhydrate von P. Karrer, e) Glucoside, f) Gerbstoffe, beide Abschnitte von J. Tillmans und P. Hirsch, g) natürliche Farbstoffe von F. Mayer, h) organische Säuren, i) anorganische Bestandteile, beide Abschnitte von J. Tillmans und R. Strohecker, k) Enzyme von E. Waldschmidt-Leitz und K. Balls, l) Vitamine von A. Scheunert, m) Konservierungsmittel, künstliche Farbstoffe und sonstige

besondere Zusatzstoffe und Bestandteile, n) Gifte und sonstige gesundheitlich bedenkliche Stoffe, beide Abschnitte von E. Rost. III. Ernährung von M. Rubner, Zubereitung der Lebensmittel von K. Täufel. IV. Allgemeine Lebensmittelgesetzgebung. a) Deutsches Lebensmittelgesetz von H. Holthöfer, b) Ausländische Lebensmittelgesetze von E. Bames.

Die aufgeführten Bearbeiter haben auf rund 1350 Seiten eine durchweg auf besonderer Höhe stehende, auch die neuesten Veröffentlichungen berücksichtigende Darstellung gegeben, für die ihnen alle Fachgenossen zu aufrichtigem Dank verpflichtet sind. Neben vielem Bekanntem, das hier nur in übersichtlicher Form und unter steter Berücksichtigung der besonderen Bedürfnisse des Nahrungsmittelchemikers zusammengestellt ist, finden sich andere Abschnitte, die dem Nahrungsmittelchemiker bisher überhaupt nur schwer oder gar nicht zugänglich waren, wie z. B. diejenigen über Enzyme und Vitamine. Die grossen Fortschritte der letzten Jahrzehnte, die Verbreitung und zugleich Vertiefung unseres Wissens gehen auch deutlich hervor aus den Abschnitten über Mineralstoffe, Konservierungsmittel und Gifte. Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass dem Nahrungsmittelchemiker hier ein Werkzeug in die Hand gegeben wird, das ihm bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten ein sicheres Fundament gibt und es ihm zugleich durch die sehr zahlreichen Literaturangaben ausserordentlich erleichtert, sich in den einzelnen Arbeitsgebieten zurechtzufinden. Für die praktische Laboratoriumsarbeit werden naturgemäss die späteren Bände, in denen die einzelnen Untersuchungsmethoden behandelt werden, von noch grösserer Wichtigkeit sein. Der vorliegende Band wird vor allem bei der Beurteilung wertvolle Dienste leisten.

H. Holthöfer und A. Juckenack, Lebensmittelgesetz. 2. Auflage. I. Band. Carl Heymanns Verlag, Berlin 1933. Preis geb. RM. 10.—.

Die zweite Auflage des an dieser Stelle<sup>1)</sup> bereits besprochenen Buches von Holthöfer und Juckenack erscheint in 2 Bänden. Der vorliegende erste behandelt das Lebensmittelgesetz vom 5. Juli 1927 selbst unter Berücksichtigung der durch das Milchgesetz erfolgten Abänderungen und unter Aufnahme zahlreicher, inzwischen ergangener Gerichtsentscheidungen. Der zweite Band wird die Nebengesetze und die auf Grund des § 5 des Lebensmittelgesetzes erlassenen Verordnungen bringen. Wie schon die erste Auflage sich als unentbehrlich für den Nahrungsmittelchemiker erwiesen hat, so wird das auch die zweite in gleichem Maße tun. Es bleibt nur zu wünschen, dass die deutsche Nahrungsmittelgesetzgebung durch den endlichen Erlass der vielen in Vorbereitung befindlichen Verordnungen bald zu einem gewissen Abschluss kommt.

W. Ziegelmayr, Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. Mit einer Darstellung der Lehre von der Kochwissenschaft. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933. Preis geb. RM. 11.20.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 72, 331 (1927).



Das vorliegende Buch stellt eine allerdings sehr stark erweiterte Neuauflage der seiner Zeit im gleichen Verlag erschienenen Schrift „Unsere Lebensmittel“ von Roland dar. Es werden in 10 Kapiteln die Veränderungen der Lebensmittel unter dem Einfluss aller auf sie einwirkenden äusseren Bedingungen wie Wärme, Kälte, Lagern und durch das Eindringen von Mikroorganismen usw. behandelt, weiter aber auch diejenigen Veränderungen, und darin ist wohl das wichtigste Kapitel des Buches zu erblicken, die beim Kochen oder sonstigen Zubereitungen eintreten. Angeschlossen sind dann im Schlusskapitel 250 einzelne Versuche über die Kochvorgänge, die insbesondere für Unterrichtskurse in Frauenschulen, Diätlehrküchen usw. bestimmt sind. Dem Nahrungsmittelchemiker bringt das Buch mancherlei sonst schwer zugängliche Angaben in knapper und exakter Darstellung.

A. Salmony, *Über das Trockeneis, seine Herstellung, Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung*. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1933. Preis geh. RM. 5.30.

Die als Heft 16 der neuen Folge der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge erschienene Schrift über Trockeneis behandelt das auch für den Nahrungsmittelchemiker immer wichtiger werdende Verfahren der Kältekonservierung durch feste Kohlensäure. Im wesentlichen wird nach einem historischen Überblick eine Beschreibung der Herstellungsverfahren und der Patentliteratur gegeben. Es finden sich aber auch interessante Angaben über die Verwendung bei der Herstellung von Speiseeis, im Hausküchenschrank und bei Trockeneispackungen, sowie eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von Trockeneis und Wassereis und der gegenwärtigen Verbreitung des Verfahrens.

L. Fresenius.

Mit der Genauigkeit der aräometrischen Bestimmung des Alkohols hat sich C. Luckow<sup>1)</sup> befasst. Er ist der Auffassung, dass Unstimmigkeiten zwischen aräometrischer und pyknometrischer Bestimmung in erster Linie auf unrichtige Behandlung der Aräometer zurückgeführt werden müssen. Vor allem ist bei der aräometrischen Bestimmung darauf zu achten, dass der vollständig reine und trockene Glaskörper langsam in die klar filtrierte Flüssigkeit eingesenkt wird, damit keine Benetzung des aus der Flüssigkeit herausragenden Teiles der Spindel stattfindet, da ja andernfalls das Gewicht vergrössert wird. Beim Ablesen soll man möglichst das Auge von unten her der Oberfläche nähern, bis der zunächst elliptisch erscheinende Wulst um den Spindelstengel in eine Gerade übergeht. Beleganalysen zeigen, dass die Genauigkeit der durch Spindelung erhaltenen Werte, verglichen mit den pyknometrischen Werten, eine recht grosse ist, sofern sorgfältig gearbeitet wird.

R. Strohecker.

*Die Gesamttrockenmasse und die Dichte des Eiweisses bestimmen* H. J. Almquist, F. W. Lorenz und B. R. Burmester<sup>2)</sup> mit Hilfe

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 73, 323 (1932). — <sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 305 (1932).

des Refraktometers. Der Refraktationsindex wird bei  $25^{\circ}$  gemessen. Die Verfasser haben nun zwei Kurven aufgestellt, aus denen direkt unter Verwendung des Refraktationswertes die Gesamttrockenmasse, bzw. das

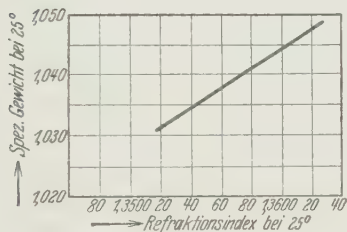


Abb. 5.

Beziehung zwischen spezifischem Gewicht und Refraktationsindex des Eiereiweißes.

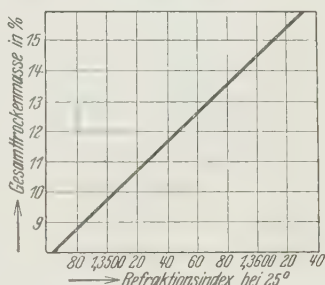


Abb. 6.

Beziehung zwischen Gesamttrockenmasse und Refraktationsindex des natürlichen Eiereiweißes.

spezifische Gewicht des Eiereiweißes ermittelt werden kann. In den Abb. 5 und 6 sind die beiden Kurven wiedergegeben. R. Strohecker.

Mit der Bleiabgabe irdener Geschirre haben sich A. Gronover und E. Wohnlich<sup>1)</sup> im Hinblick auf den Entwurf zu dem neuen Blei-Zink-gesetz befasst. Sie haben vor allem eine einwandfreie Methode zur Prüfung der Bleiabgabe ausgearbeitet: das zu untersuchende Geschirr wird zunächst mit heissem Wasser gut ausgespült, dann mit heissem Wasser gefüllt und einige Zeit in ein siedendes Wasserbad gestellt, bis es restlos durchwärmt ist. Man giesst das Wasser aus und füllt sofort mit 4%iger Essigsäure, die man vorher zum Kochen erhitzt hat. Nach Bedecken mit einer Glasplatte erhitzt man in oder auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Die Lösung giesst man dann in einen Kolben und bringt sie nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Gewicht oder Volumen. In einem aliquoten Teil bestimmt man den Bleigehalt nach L. W. Winkler<sup>2)</sup>. Findet man einen zu hohen Bleigehalt, so bestimmt man das Blei in einem anderen Teil der Lösung nach der Chromatmethode<sup>3)</sup>. Gefässe mit bis 3 l Inhalt werden mit 4%iger Essigsäurelösung vollgefüllt, während man grössere Gefässe nur bis  $\frac{3}{4}$  ihres Raumes füllt. Bei Gefässen von 0,5 l Inhalt und darüber wird der Bleigehalt auf 1 l Flüssigkeitsmenge berechnet, bei kleineren Gefässen auf den Inhalt des betreffenden Gefässes. Hat man bei der ersten Bestimmung zu hohe Bleimengen gefunden, so ist nach 24 Stunden die Bleibestimmung in gleicher Weise zu wiederholen. Man beanstandet erst, wenn auch diese Bestimmung zu hohe Werte liefert.

R. Strohecker.

Weitere Beiträge zur Untersuchung von Wabenhonig liefert K. Braunsdorf<sup>4)</sup>. Er fand, dass dann Arbeiterzellenbau vorliegt,

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **63**, 623 (1932). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **54**, 273 (1915). — <sup>3)</sup> Arb. Kais. Gesundh.-Amt **33**, 240 (1910). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **63**, 522 (1932).

wenn bei einem Wabenbau oder einer isolierten Mittelwand eines derartigen Baues der horizontale Gesamtdurchmesser von vier benachbarten Zellen 20—22 mm beträgt. Dagegen liegt ein Drohnenbau vor, wenn der horizontale Gesamtdurchmesser von drei benachbarten Zellen rund 2 cm beträgt. Bei Arbeiterzellenbau kommen künstliche und natürliche, beim Drohnenbau nur natürliche Mittelwände vor. Beim Naturbau besaßen die die Mittelwand bildenden Zellböden der Zellen eine charakteristische, kantige, dreiseitige, pyramidenförmige Struktur, während die Zellböden künstlicher Mittelwände halbkugelförmig vertieft waren.

R. Strohecker.

Die diastatische Kraft eines Malzes hat man bisher durch Einwirkung eines Malzauszuges auf lösliche Kartoffelstärke bestimmt. F. E. B. Moritz<sup>1)</sup> schlägt nun vor, als brauchbares Maß für die Diastasewirkung die „Umwandlungskraft“ des Malzes einzuführen, d. h. die Menge Maltose in Prozenten der gesamten gebildeten löslichen Stoffe, die beim Maischprozess unter bestimmten Bedingungen entsteht. Die diastatische Kraft nimmt beim Darrprozess stetig ab, während die Umwandlungskraft nur anfänglich fällt, dann aber konstant bleibt. Hieraus ergibt sich, dass wohl ein Teil der Diastase beim Darren zerstört wird, dass aber gleichzeitig die Malzstärke aufgeschlossen wird, sodass sie sich besser für den Maischprozess eignet.

R. Strohecker.

Durch die Verordnung über Nitritpökelsalz vom 21. März 1930 ist das Pökeln mit Nitrit, und zwar nur mit Nitritpökelsalz gestattet. Nitritpökelsalz ist nach dieser Verordnung ein Speisesalz, dem mindestens 0,5% Natriumnitrit und im Höchstfall 0,6% davon beigemischt sind. Eine Methode zur Bestimmung des Nitritgehaltes in den Pökelsalzen gibt nun G. Stamm<sup>2)</sup>: 50 g Nitritpökelsalz werden in einem 500 ccm-Kolben mit destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird dann zur Marke aufgefüllt. 100 ccm der Lösung werden in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Raumteil  $H_2SO_4$  + 9 Raumteile  $H_2O$ ) versetzt und bei Zimmertemperatur möglichst rasch mit Kaliumpermanganatlösung titriert, bis eine 3 Minuten bestehenbleibende schwache Rosafärbung auftritt. Verwendet man eine Permanganatlösung, die 9,1598 g reines Kaliumpermanganat im Liter enthält, so entspricht bei obiger Versuchsanordnung ein Verbrauch von 1 ccm einem Natriumnitritgehalt von 0,1%. Zur Kontrolle kann der Versuch wiederholt werden, indem man die Permanganatmenge, die festgestellt wurde, jetzt auf einmal zugibt. In jedem Fall ist das Pökelsalz auf die Abwesenheit von schwefliger Säure und anderer oxydabler Körper zu prüfen.

R. Strohecker.

Mit dem Nachweis beginnender Zersetzung des Fleisches hat sich G. Brotzu<sup>3)</sup> befasst. Er hat eine Reihe der Verfahren, die zum Nachweis beginnender Fleischfäulnis empfohlen wurden, einer Nachprüfung unterzogen. Drei Verfahren werden als empfehlenswert an-

<sup>1)</sup> Journ. Inst. Brewing 38, 179 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 632 (1932). — <sup>2)</sup> Deutsche Nahrungsmittel-Rdschau Nr. 12, 90 (1932). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 63, 503 (1932).

gegeben: 1. die Bestimmung der Aminosäuren, 2. die  $p_H$ -Bestimmung und 3. die bakteriologische Prüfung, während der Verfasser die Sauerstoffzehrung, die Reduktion der Nitrate und die Methylenblaureaktion für ungeeignet hält. Zur Bestimmung der Aminosäuren füllt man eine dickwandige Glasröhre bis 5—6 cm unter den Rand, verschliesst mit einem Gummistopfen (zubinden!) und stellt 1—2 cm über den Fleischrand in siedendes Wasser. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde nimmt man aus dem Wasserbad und filtriert die angesammelte Flüssigkeit durch ein Papierfilter. In dem Filtrat wird dann der Aminosäurestickstoff bestimmt. 300—350 mg Aminosäurestickstoff kennzeichnen unter bestimmten Bedingungen einen Fäulniszustand. Verfährt man nach L. Grünhut<sup>1)</sup> oder nach D. D. van Slyke<sup>2)</sup>, so gilt als Grenze ein Gehalt von 500—600 mg Aminosäurestickstoff.

Was den  $p_H$ -Wert angeht, so ist ein Fleisch bei  $p_H$  6,3 als in beginnender Fäulnis begriffen anzusehen. Die Bestimmung soll in warmem Fleischauszug ausgeführt werden.

Zur bakteriologischen Prüfung zerreibt man das Fleisch und drückt den Fleischsaft durch eine Presse ab. Entwickeln sich aus 0,1 cm dieses Saftes viele Keime, so liegt ein Fäulniszustand vor. R. Strohecker.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Fresenius H. Brückner.

**Literatur.** Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Auflage. Herausgegeben von Ernst Berl. Vierter Band. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 84.—.

Der 4. Band des Berl-Lunge bringt zunächst die Untersuchungsmethoden der Gas- und Ammoniakfabrikation, sowie der Cyanverbindungen. Weiter werden behandelt: Steinkohlenteer, Braunkohlenteer, Fette und Wachse, Mineralöle und verwandte Produkte, ätherische Öle und schliesslich Tinte. Die Bearbeitung der einzelnen Kapitel lag im grossen und ganzen in der Hand derselben Mitarbeiter, wie bei der vorhergehenden Auflage. Die Verteilung auf die verschiedenen Bände hat sich indessen diesmal durch die Erweiterung auf 5 Bände verschoben. Die Darstellung im einzelnen bringt, soweit wir sehen konnten, alle erforderlichen Angaben so klar und knapp, wie es bei der grossen Fülle des Stoffs nur möglich ist; sie enthält an allen Stellen vieles Neue, so wird z. B. bei der Behandlung des Strassenteers eine gute Übersicht über die neuen Apparate gegeben, und es finden sich bei den Ölen zahlreiche ganz neue Angaben über Lieferungsbedingungen und Untersuchungsverfahren. Auch dieser Band des Berl-Lunge verdient daher alles Lob.

E. Beutel, Grundriss der Warenkunde. Industrie-Verlag Spaeth & Linde, Berlin und Wien 1933. Preis geb. RM. 7.—.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrift. 63, 475 (1923). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrift. 52, 254 (1913).



Der aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien hervorgegangene Grundriss der Warenkunde bringt auf rund 240 Seiten eine entsprechend zusammengedrängte Übersicht über die wichtigsten, im Welthandel vorkommenden Waren anorganischer und organischer Herkunft. Wenn man die Aufgabe des Grundrisses im wesentlichen darin erblickt, den Hörern der entsprechenden Vorlesungen als Hilfsmittel bei ihren weiteren häuslichen Arbeiten zu dienen, so darf man wohl sagen, dass diese Aufgabe erfüllt ist. Speziell chemische Angaben, die über das in jedem Anfängerlehrbuch Gebotene hinausgehen, kann ein derartiges Buch naturgemäß nicht bringen. Dagegen findet der Chemiker mancherlei Angaben aus der Handelsstatistik und Technologie, die er vielleicht sonst nur mit einiger Mühe zusammensuchen kann. Die beigegebenen Abbildungen sind gut.

E. Beutel, Einführung in die Technologie. Industrie-Verlag Spaeth & Linde, Berlin und Wien 1933. Preis kart. RM. 1.40.

Der Verfasser des oben erwähnten Grundrisses der Warenkunde hat auch eine Einführung in die Technologie geschrieben, die als Sonderabdruck aus dem Ergänzungsband zu dem Werk „Die Handelshochschule“ erschienen ist. Über Umfang und Zweck der Schrift lässt sich etwa das gleiche sagen, wie über den Grundriss der Warenkunde. Der Abriss gibt eine brauchbare Zusammenstellung vieler wichtiger technischer Verfahren mit mancherlei interessanten historischen und statistischen Angaben.

L. Fresenius.

**Brennstoffe.** Die Korrektionswerte für den Wärmeaustausch bei der calorimetrischen Untersuchung von Brennstoffen hat B. G. Šimek<sup>1)</sup> nach der Formel von P. Mahler<sup>2)</sup> berechnet, nachdem vom Tschechoslovakischen Materialprüfungsverband beschlossen worden ist, bei der Heizwertbestimmung von festen Brennstoffen diese Korrektion zu berücksichtigen.

Die Mahlersche Formel lautet

$$k = 0,5 \cdot (d_1 + d_2) + (n - 1) \cdot d_2,$$

wobei  $d_1$  die Temperaturänderung je Minute vor der Verbrennung,  $d_2$  dieselbe nach der Verbrennung und  $n$  die Dauer der Verbrennungsperiode in Minuten bedeutet. Diese Temperaturänderungen (in Tausendstel Grad) können bei Erwärmung des Wassers positiv, bei Abkühlung negativ sein, wobei der Korrektionswert von der durch die Verbrennung bewirkten Temperaturerhöhung subtrahiert bzw. zu ihr addiert wird.

Da das Wasser im Calorimeter vor dem Versuch zumeist so temperiert wird, dass es etwa um die Hälfte der zu erwartenden Temperaturerhöhung kälter ist als die Umgebung, so soll die Temperaturänderung vor dem Entzünden nur positiv sein.

In der Tabelle S. 56/57 sind sämtliche Werte für die durch Wärmeaustausch verursachte Korrektion für eine Verbrennungsdauer von 3 und 4 Minuten zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Mitt. des Kohlenforschungsinstitutes Prag, Heft 4, 266 (1932). —

<sup>2)</sup> P. Mahler, Combustibles (1925).

Bei Anwendung der Tabelle werden somit alle Berechnungen überflüssig und Fehler vermieden. Ausnahmen bilden die Fälle, bei denen die Verbrennungsdauer 5 Minuten beträgt, für die die Werte gemäß der angeführten Formel berechnet werden müssen; ferner diejenigen, bei denen die Temperatur des Calorimeters am Ende der ersten Minute der Verbrennungsperiode um mehr als  $1^{\circ}\text{C}$  von der Höchsttemperatur abweicht. In letzterem Falle muss man im Ausdruck  $0,5 (d_1 + d_2)$  von  $d_2$  noch  $0,005^{\circ}\text{C}$  abziehen, d. h. die Korrektion wird dadurch um 0,0025 vermindert, welcher Wert von dem in der Tabelle abgezogen werden muss.

In einem Beitrag zur Feuchtigkeitsbestimmung in Kohlen haben B. G. Šimek, J. Ludmila und B. Stanclova<sup>1)</sup> auf folgendes hingewiesen.

Beim Trocknen in einem warmen Luftstrom können besonders die oxydationsempfindlichen Braunkohlen und manche Steinkohlen bereits durch Luftsauerstoff so verändert werden, dass darauf die Analysenergebnisse nicht mehr der tatsächlichen Zusammensetzung der untersuchten Kohlen entsprechen. Die beim Trocknen einer Kohle bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft eintretenden Änderungen sind für die weitere Analyse dagegen ohne Bedeutung.

Vergleichsbestimmungen für den Wassergehalt nach verschiedenen Methoden ergaben, dass einwandfreie Werte nur durch Destillation mit Xylol oder mittels der kryohydratischen Methode erhalten werden können, die etwas höher sind als die infolge Gasadsorption an der Kohle durch Trocknen bei  $105^{\circ}$  gefundenen.

Versuche von F. Coufalik<sup>2)</sup> über die Druckfestigkeit von Koks haben ergeben, dass die dabei erhaltenen Werte in starkem Maße von der Art der Probenahme abhängig sind. Die Höhe der Druckfestigkeit eines Probestückes ist abhängig von der Stelle, die das Koksmuster während der Verkokung im Ofen einnahm. Für die Beurteilung der Festigkeit eines Koks sind daher die für die Sturz- und Absieb- festigkeit erhaltenen Werte bedeutend wertvoller, da diese wirkliche für die Koksbeurteilung brauchbare Ergebnisse darstellen.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Paraffingehaltes in Braunkohlenteeren hat B. G. Šimek<sup>3)</sup> verglichen. Mehrere Teere wurden unter verschiedenen Druckverhältnissen mit verschiedener Geschwindigkeit, im Inertgas- oder Wasserdampfstrom, aus Glas- oder Metallretorten destilliert; darauf wurde jeweils im Destillat der Paraffingehalt nach der Butanonmethode bestimmt. Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse untereinander sowie mit den Ergebnissen der Bestimmung ohne vorhergehende Destillation ergab als zweckmäßigste Arbeitsweise folgende:

<sup>1)</sup> Mitt. des Kohlenforschungsinstitutes Prag, Heft 4, 242 (1932). —

<sup>2)</sup> Mitt. des Kohlenforschungsinstitutes Prag, Heft 4, 237 (1932). — <sup>3)</sup> Mitt. des Kohlenforschungsinstitutes Prag, Heft 4, 225 (1932).

Korrektionstabelle für den Wärmeaustausch zwischen Calorimeter und Umgebung während der Verbrennungsperiode,  
nach der Mahlerschen Formel berechnet.

$$k = 0,5 (d_1 + d_2) + (n - 1) d_2.$$

Temperaturänderung je Minute vor der Verbrennung  $= d_1$ , nach der Verbrennung  $= d_2$ .  
Dauer der Verbrennungsperiode  $n = 3$  Minuten.

| $d_1 = 0^0 \text{ C}$ | 000   | 001   | 002   | 003   | 004   | 005   | 006   | 007   | 008   | 009   | 010   |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d_2 = 0^0 \text{ C}$ | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| + 010                 | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 0,0   |
| 009                   | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 300   |
| 008                   | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 270   | 275   |
| 007                   | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 240   | 245   | 250   |
| 006                   | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 210   | 215   | 220   | 225   |
|                       |       |       |       |       |       |       | 180   | 185   | 190   | 195   | 200   |
| 005                   | —     | —     | —     | —     | —     | 150   | 155   | 160   | 165   | 170   | 175   |
| 004                   | —     | —     | —     | —     | 120   | 125   | 130   | 135   | 140   | 145   | 150   |
| 003                   | —     | —     | —     | 090   | 095   | 100   | 105   | 110   | 115   | 120   | 125   |
| 002                   | —     | —     | 060   | 065   | 070   | 075   | 080   | 085   | 090   | 095   | 100   |
| + 001                 | —     | 030   | 035   | 040   | 045   | 050   | 055   | 060   | 065   | 070   | 075   |
| + 000                 | 000   | 005   | 010   | 015   | 020   | 025   | 030   | 035   | 040   | 045   | 050   |
| — 001                 | — 025 | — 020 | — 015 | — 010 | — 005 | 000   | 005   | 010   | 015   | 020   | 025   |
| — 002                 | — 050 | — 045 | — 040 | — 035 | — 030 | — 025 | — 020 | — 015 | — 010 | — 005 | 000   |
| — 003                 | — 075 | — 070 | — 065 | — 060 | — 055 | — 050 | — 045 | — 040 | — 035 | — 030 | — 025 |
| — 004                 | — 100 | — 095 | — 090 | — 085 | — 080 | — 075 | — 070 | — 065 | — 060 | — 055 | — 050 |
| — 005                 | — 125 | — 120 | — 115 | — 110 | — 105 | — 100 | — 095 | — 090 | — 085 | — 080 | — 075 |
| — 006                 | — 150 | — 145 | — 140 | — 135 | — 130 | — 125 | — 120 | — 115 | — 110 | — 105 | — 100 |
| — 007                 | — 175 | — 170 | — 165 | — 160 | — 155 | — 150 | — 145 | — 140 | — 135 | — 130 | — 125 |
| — 008                 | — 200 | — 195 | — 190 | — 185 | — 180 | — 175 | — 170 | — 165 | — 160 | — 155 | — 150 |
| — 009                 | — 225 | — 220 | — 215 | — 210 | — 205 | — 200 | — 195 | — 190 | — 185 | — 180 | — 175 |
| — 010                 | — 250 | — 245 | — 240 | — 235 | — 230 | — 225 | — 220 | — 215 | — 210 | — 205 | — 200 |

Dauer der Verbrennungsperioden = 4 Minuten.

| $d_1 = 0^{\circ}\text{C}$ | 000   | 001   | 002   | 003   | 004   | 005   | 006   | 007   | 008   | 009   | 010   |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d_2 = 0^{\circ}\text{C}$ | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| + 010                     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 400   |
| 009                       | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 360   | 365   |
| 008                       | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 320   | 325   | 330   |
| 007                       | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 280   | 285   | 290   | 295   |
| 006                       | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 240   | 245   | 250   | 255   | 260   |
| 005                       | —     | —     | —     | —     | —     | 200   | 205   | 210   | 215   | 220   | 225   |
| 004                       | —     | —     | —     | —     | 160   | 165   | 170   | 175   | 180   | 185   | 190   |
| 003                       | —     | —     | —     | 120   | 125   | 130   | 135   | 140   | 145   | 150   | 155   |
| 002                       | —     | —     | 080   | 085   | 090   | 095   | 100   | 105   | 110   | 115   | 120   |
| + 001                     | —     | 040   | 045   | 050   | 055   | 060   | 065   | 070   | 075   | 080   | 085   |
| + 000                     | 000   | 005   | 010   | 015   | 020   | 025   | 030   | 035   | 040   | 045   | 050   |
| — 001                     | — 035 | — 030 | — 025 | — 020 | — 015 | — 010 | — 005 | — 000 | 005   | 010   | 015   |
| — 002                     | — 070 | — 065 | — 060 | — 055 | — 050 | — 045 | — 040 | — 035 | — 030 | — 025 | — 020 |
| — 003                     | — 105 | — 100 | — 095 | — 090 | — 085 | — 080 | — 075 | — 070 | — 065 | — 060 | — 055 |
| — 004                     | — 140 | — 135 | — 130 | — 125 | — 120 | — 115 | — 110 | — 105 | — 100 | — 095 | — 090 |
| — 005                     | — 175 | — 170 | — 165 | — 160 | — 155 | — 150 | — 145 | — 140 | — 135 | — 130 | — 125 |
| — 006                     | — 210 | — 205 | — 200 | — 195 | — 190 | — 185 | — 180 | — 175 | — 170 | — 165 | — 160 |
| — 007                     | — 245 | — 240 | — 235 | — 230 | — 225 | — 220 | — 215 | — 210 | — 205 | — 200 | — 195 |
| — 008                     | — 280 | — 275 | — 270 | — 265 | — 260 | — 255 | — 250 | — 245 | — 240 | — 235 | — 230 |
| — 009                     | — 315 | — 310 | — 305 | — 300 | — 295 | — 290 | — 285 | — 280 | — 275 | — 270 | — 265 |
| — 010                     | — 350 | — 345 | — 340 | — 335 | — 330 | — 325 | — 320 | — 315 | — 310 | — 305 | — 300 |



Eine 0,2–0,4 g Paraffin enthaltende Teermenge wird aus einer Eisenretorte, die von einem Aluminiumblock umgeben und mit einem angeschweissten, unter 45° geneigten, vernickelten Kühlerrohr versehen ist, unter entsprechendem Vakuum in ein mit Gummistopfen angeschlossenes Reagensglas destilliert. Das Destillat wird mit Butanon (Methyläthylketon) versetzt. Hierdurch wird das gelöste Paraffin quantitativ ausgefällt. Es wird nach Filtration gewogen. Belegversuche mit Einwagen von bekanntem Paraffingehalt ergaben, dass nach dieser Arbeitsweise das Paraffin mit durchschnittlich 2%, im Höchstfall 2,6% Verlust genau bestimmt werden kann.

Diese Destillationsmethode wird daher für die Paraffinbestimmung in Teeren und Teerpech empfohlen.

Die Fällung von Paraffin mit Butanon eignet sich dabei besser als die mit Äther-Alkohol, da sich das erhaltene Paraffin gut krystallin abscheidet und somit besser filtrieren lässt.

H. Brückner.

**Korrosion von Werkstoffen.** Einen zusammenfassenden Überblick über die Methoden und Apparate zur Korrosionsprüfung von Metallen hat kürzlich G. Gollnow<sup>1)</sup> gegeben. Hierbei handelt es sich zumeist um die Feststellung des eingetretenen Gewichtsverlustes entweder nach Dauerversuchen oder nach kurzen Zeiten, wobei in letzterem Fall die korrodierende Lösung entweder durch Säure-, Salz- oder Wasserstoffsuperoxydzusätze in ihrer Wirkung verstärkt wird. Nach anderen Vorschlägen wird die Korrosion durch Sprühnebel und Zerstäuben der Korrosionsflüssigkeit beschleunigt. Zum Schluss werden die elektrochemischen Korrosionskurzprüfungen unter Messung des Potentials nach V. Duffek<sup>2)</sup> oder des Reststromes nach F. Tödt<sup>3)</sup> besprochen. Da die Arbeit nur eine Literaturübersicht darstellt, sei auf das Original verwiesen.

Die Bestimmung des Gewichtsverlustes bei Korrosionsversuchen nach Abbürsten und Reinigen des Probekörpers von der anhaftenden Oxydschicht führt nach Untersuchungen von J. Cournot und M. Chaussain<sup>4)</sup> zu ungenauen Werten, da die Entfernung der oberflächlichen Oxydschicht von deren Festigkeit und subjektiv von dem Analytiker abhängig ist. Die Verfasser haben nunmehr zwei neue Korrosionsprüfverfahren für Eisengegenstände ausgearbeitet und dabei folgende Messmethoden vorgeschlagen.

a) Die in Lösung gegangenen Eisensalze werden durch Zugabe einer 20%igen Natriumhydroxydlösung ausgefällt; bei nachfolgender Zugabe von Zinkpulver findet durch die Wasserstoffentwicklung ferner ein quantitatives Ablösen der Oxydschicht auf dem Probekörper statt. Das am Boden des Versuchsgefäßes angesammelte Eisenhydroxyd wird daraufhin abfiltriert, getrocknet und gewogen.

<sup>1)</sup> Chem. Fabrik 4, 326, 335, 341 (1931). — <sup>2)</sup> Korrosion u. Metallschutz 2, 183 (1926). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. Elektrochem. 34, 586 (1928). — <sup>4)</sup> Compt. rend. 194, 1823 (1932).

b) Die zweite Möglichkeit der objektiven Bestimmung des Korrosionsgrades beruht auf folgendem. Der wirkliche Gewichtsverlust des Metalls ist gegeben durch die Formel

$$\frac{(p + O - P) \cdot \delta}{1 - \delta},$$

worin  $p$  die am Boden des Versuchsgefäßes angesammelte Menge Eisenhydroxyd,  $O$  das Gewicht des korrodierten Probekörpers,  $P$  das Ausgangsgewicht des Probekörpers und  $\delta$  den Eisengehalt in den gebildeten Oxyden bedeutet. Diese Grössen sind sämtlich analytisch feststellbar.

Bei einem Vergleich der früheren mit diesen beiden neuen Methoden wurden z. B. folgende Ergebnisse erhalten:

|                               | Korrosionsversuche mit Eisen |               |
|-------------------------------|------------------------------|---------------|
|                               | nach 10 Tagen                | nach 30 Tagen |
|                               | <i>g/qm</i>                  | <i>g/qm</i>   |
| Gewöhnliche Methode . . . . . | 114                          | 322           |
| Natronlauge-Zinkmethode . . . | 123                          | 355           |
| Oxydbestimmungsmethode . . .  | 134                          | 356           |

Die Abweichungen betragen demnach etwa 10%.

Über einen neuen Weg zur Korrosionskurzprüfung hat ferner kürzlich L. W. Haase<sup>1)</sup> berichtet. Bei den bisher üblichen Methoden hat der Verfasser die Maßnahme vermisst, dass bei derartigen Korrosionsprüfungen der Werkstoff dauernd mit neuem Korrosionsmittel in Berührung zu bringen ist, ebenso ist die Wichtigkeit der Kontrolle des Sauerstoffgehaltes der Lösungen nicht genügend beachtet worden.

Es wird daher eine Einrichtung beschrieben, die diesen beiden Forderungen der Praxis gerecht wird. Die Besonderheiten des neuen Verfahrens bestehen in einer kurzen aber dennoch ausreichend langen Versuchsdauer, in der Schärfe der erhaltenen Versuchsergebnisse und in der raschen Feststellbarkeit geringfügiger Materialunterschiede, die z. B. durch voneinander abweichende Wärmebehandlung entstehen können. Für die Wasserpraxis hat das Verfahren besonders für den Materialschutz Bedeutung, indem es zeigt, ob das betreffende Wasser angreifend oder schuttschichtbildend ist oder wie rasch der verwendete Werkstoff angegriffen oder geschützt wird.

In Anlehnung an die Arbeiten von F. Tödt<sup>2)</sup> über Korrosionsprüfung auf elektrochemischem Weg wurde eine dem Tödt'schen Oxydimeter fast gleichende Einrichtung verwendet, die für gleichmäßigen Zu- und Ablauf des Wassers eingerichtet ist. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass die Stromstärke des Korrosionselementes einen der chemischen Zusammensetzung des Wassers entsprechenden Wert annimmt

<sup>1)</sup> Chem. Fabrik 4, 169, 184 (1931). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. Elektrochem. 34, 586 (1928).

und diesen nach einer kurzen Anlaufzeit für längere Zeit beibehält. Die Strömungsgeschwindigkeit des zulaufenden Wassers wird auf 4 bis 6 ccm/Min. eingestellt.

Im einzelnen ist die Versuchsanordnung schematisch in der Abb. 7 wiedergegeben. Das Gefäß A ist mit der korrodierenden Flüssigkeit gefüllt, die darauf in absolut gleichmäßigem Strom die Gefäße I und II durchfließt. Durch ein Niveaugefäß und einen automatischen Heber hält man die Wassersäule und somit den Druck und die Wassergeschwindigkeit konstant. Bei der Öffnung D wird Luft von dem aus dem Gefäß I abströmenden Wasser angesaugt und dadurch die das Gefäß II durchströmende Flüssigkeit nahezu sauerstoffgesättigt. Die vier Elektroden sind mit dem Mess- und Anzeigeinstrument C durch den Schalter B verbunden. Dieser besteht aus einem doppelten Umschalter, der jeweils die Messung der Stromstärke des Korrosions-elementes I oder II zu messen erlaubt. Der Schalter enthält ferner zwei

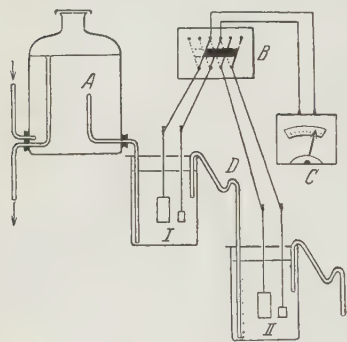


Abb. 7.

Widerstände, die von dem nicht mit dem Instrument verbundenem Elektrodenpaar benutzt werden. Durch den Schalter B werden somit beim Öffnen eines der Stromkreise Widerstände bestimmter Grösse an Stelle des Messinstrumentes zwischengeschaltet, wodurch jedes Element stets entweder über das Messinstrument oder einen Widerstand kurzgeschlossen ist.

Man kann auf diese Weise mit einem Messinstrument gegebenenfalls zwei verschiedene Werkstoffe in einer Flüssigkeit oder zwei Proben des gleichen

Werkstoffs in zwei verschiedenen Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit oder der Geschwindigkeit der Bildung einer Oberflächenschutzschicht prüfen.

Im allgemeinen erhält man mit dieser Methode bereits nach 24stündiger Versuchsdauer brauchbare Ergebnisse, in sehr unklaren Fällen ist eine Ausdehnung auf 3mal 24 Stunden stets ausreichend.

Neben der Prüfung der Ausbildung einer Oberflächenschutzschicht lässt sich diese Methode auch für die vergleichende Untersuchung von Materialien mit nur wenig voneinander abweichender chemischer Zusammensetzung verwenden, indem eine Korrosionsflüssigkeit Anwendung findet, die keine Schutzschichtbildung zulässt.

In einer kurzen Notiz haben ferner E. Herzog und G. Chaudron<sup>1)</sup> auf das unterschiedliche Verhalten verschiedener Metalle gegenüber korrosiven Angriffen hingewiesen.

Während z. B. Eisen im allgemeinen einer gleichmäßigen Oberflächenkorrosion unterliegt, bilden sich auf Aluminium zumeist warzen-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 194, 180 (1932).

artige Korrosionsherde, die ungleichmäßig auf der Metalloberfläche verteilt sind. Das Verhältnis

$$\frac{\% \text{ Gewichtsverlust der Probe}}{\% \text{ Abnahme der Dicke der Probe}}$$

ist bei Ausbildung von Korrosionsherden stets grösser als 10, bei gleichmäßiger Oberflächenkorrosion beträgt es dagegen etwa 1.

Einen eingehenden Überblick über den gegenwärtigen Stand der Rostschuttforschung hat kürzlich O. Mauermann<sup>1)</sup> gegeben, der sich auf die Ergebnisse von über 600 Untersuchungen über Rostschuttmittel in den vorübergehenden fünf Jahren stützt, die in der Versuchsanstalt der Mannesmannröhrenwerke erhalten wurden.

Die Rostschuttmittel können in drei Gruppen eingeteilt werden, die sich durch die folgenden Anforderungen kennzeichnen lassen:

1. Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse ohne mechanische Beanspruchungen.
2. Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe, z. B. Säuren, Alkalien usw., jedoch ohne mechanische Beanspruchung.
3. Widerstandsfähigkeit gegen Witterungs- und chemische Einflüsse bei gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung.

Zur Prüfung auf diese Anforderungen können folgende Schnellprüfungen durchgeführt werden:

1. Flüssigkeits- und Gasversuche,
2. Erdversuche,
3. Wärme- und Kälteprüfungen,
4. mechanische Prüfungen,
5. elektrische Prüfungen,
6. Schnellalterung.

Bei Flüssigkeitsversuchen werden die Proben in Gläser mit eingeschliffenem Deckel bis zur Hälfte in die Flüssigkeiten eingetaucht. Dadurch erhält man den Einfluss sowohl der Flüssigkeit als auch gleichzeitig der Dämpfe. Im allgemeinen wurden 2%ige Lösungen auf eine Versuchsdauer von 4 Wochen verwendet. Für Gasversuche kommen im allgemeinen Chlor-, Generator- und Wassergase in Betracht.

Für Erdversuche füllt man die gleichen Gläser mit Erde und vergräbt in diese die zu untersuchenden Gegenstände. Die Erde wird etwa jede Woche mit verschiedenen ganz schwachen Säuren, Alkalien oder sonstigen Angriffsmitteln befeuchtet. Diese scharfe Prüfung nach 1 und 2 genügt, um festzustellen, ob eine Rostschutzmasse gegen Witterungs- und chemische Einflüsse praktisch widerstandsfähig ist.

Die Wärmeprüfung auf Rissbildung und sonstige Veränderungen erfolgt zweckmäßig im Trockenschrank, die Kälteprüfung durch mehrfaches Abkühlen mit Äther und festem Kohlendioxyd.

Für die mechanische Prüfung kommen Biege-, Quetsch-, Kratz- und Schlagproben in Frage. Neben diesen Prüfungen sind je nach der Verwendung und Art des Rostschuttmittels die Feststellungen über Trocken-

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 50, 985 (1930).



dauer, Erweichungspunkt, Indifferenz gegen Wasser hinsichtlich Abgabe von Farbe und Geschmack von grösster Wichtigkeit.

Die in der Industrie meist verwendeten Rostschutzmittel sind einerseits Teere und Peche, also Steinkohlenteererzeugnisse und andererseits Bitumina, also Erdölerzeugnisse. Gut brauchbare Mittel erhält man aus einer Mischung von vorbehandeltem Teer mit einem geringen Zusatz von Bitumen.

Als Kaltstreichmittel mit vorübergehendem Schutz kommt Leinöl in Betracht, ebenso das phenolfreie Inertol 54, für Dauerbeanspruchung haben sich Kombinationslacke, wie Perlgrund bewährt. Der zu schützende Gegenstand wird mit Mennige vorgestrichen, erhält dann einen Perlgrundanstrich und schliesslich zwei Ölfarbenanstriche.

Im Betrieb des Verfassers wurde ferner ein Kunstharzanstrich, Herolith und ein Gummianstrich, Hornesit, entwickelt, die hervorragende Eigenschaften aufweisen. Zum Schluss werden mehrere ungerechtfertigte Rostschutzbeanstandungen und deren Klärung angeführt.

Ein neuer Apparat zur Prüfung von Baustoffen auf Korrosions- und Erosionsbeständigkeit nach T. Meierling, den W. Denecke<sup>1)</sup> beschreibt, beruht darauf, dass das zu untersuchende Material zu einem Propeller geformt wird und nach Befestigung an einem Rührer das Reagens in kreisende Strömung versetzt.

Man verwendet hierfür ein cylindrisches Glasgefäss, das durch zwei Glasrohre mit einem Vorratsgefäss für die einwirkende Flüssigkeit in Verbindung steht. Die Rotation des zu prüfenden Materials versetzt das Reagens in wirbelnde und kreisende Bewegung, wodurch die Bildung etwaiger Schutzschichten am Versuchskörper vermieden wird. Der Antrieb des Propellers auf eine Tourenzahl von etwa 1500–2000 erfolgt durch einen kleinen Elektromotor; durch Einbau eines Heizelementes lässt sich ferner jede gewünschte Temperatur einstellen.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes in Überzügen von verzinktem Eisenblech wird dieses Blech nach einer Mitteilung von B. E. Cohn<sup>2)</sup> zweckmässig mit 10%iger Schwefelsäure in Berührung mit freiem Zink gelöst. Hierbei geht nur das den Überzug bildende Zink in Lösung, während das Eisenblech nach dem Trocknen zurückgewogen werden kann. Die erhaltene schwefelsaure Lösung wird mit 5 ccm gesättigter Quecksilberchloridlösung versetzt und das Eisen darauf mit Kaliumpermanganat titriert.

Eine zweite Methode beruht darauf, das zu untersuchende verzinkte Eisenblech als Kathode und ein Platinblech als Anode zu schalten, wobei das Potential jedoch etwas höher sein muss als das Fe-Zn-Potential in der gleichen sauren Lösung.

Nach einer Besprechung der Beständigkeit verzinkter Metallteile gegenüber den wichtigsten korrosiv wirkenden Einflüssen

<sup>1)</sup> Chem. Fabrik **4**, 358 (1931). — <sup>2)</sup> Chemist-Analyst **20** (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3490 (1931).

erörtert M. Lepingle<sup>1)</sup> eingehend die Methoden zur Prüfung einer Zinkschuttschicht auf Homogenität und Regelmäßigkeit ihrer Schicht. Die Dicke einer aufgetragenen Zinkschicht ist je nach dem Herstellungsverfahren verschieden, durchschnittlich können folgende Werte angenommen werden:

|   | Erhaltene Schichtdicke |
|---|------------------------|
| Chemische Verzinkung . . . . .          | 0,001 mm               |
| Elektrolytische Verzinkung . . . . .    | 0,001—0,01 mm          |
| Eintauchverfahren . . . . .             | 0,01—0,1 mm            |
| Feuerverzinkung mit Zinkstaub . . . . . | 0,1 mm.                |

Bei einem Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Güte von verzinkten Oberflächen hat sich das Kupferverfahren als besonders geeignet erwiesen. Dabei wird das zu untersuchende Probestück bei  $+18^{\circ}\text{C}$  eine Minute lang in eine neutrale Kupfersulfatlösung eingebracht, mit fließendem Wasser gewaschen und getrocknet; dieses Verfahren setzt man fort, bis die Probe von einem festhaftenden Kupferniederschlag überzogen ist, dessen Gleichmäßigkeit ein Maß für die Güte der Verzinkung darstellt. Als besonders zweckmäßig hat sich hierbei eine 20%ige Kupfersulfatlösung erwiesen.

Neuere Untersuchungen über die Verwendung von Aluminium für Treibstoffbehälter vom Standpunkt der Korrosionsmöglichkeit hat A. Audigé<sup>2)</sup> veröffentlicht. Bei niedriger Temperatur beruht die Korrosion von Aluminium im wesentlichen auf einer Einwirkung von Magnesium- und Calciumchlorid und von freiem Sauerstoff, während Eisensulfid nur als sekundärer Katalysator zu wirken vermag.

Bei höheren Temperaturen ist vor allem Korrosion durch mechanische oder physikalische Einflüsse möglich, ferner durch angesetzte Blasen von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff.

Eine elektrolytisch bedingte Korrosion ist infolge des verhältnismäßig negativen Charakters des Aluminiums in Vergleich zu Eisen ebenfalls möglich.

Eine von A. R. Matthis<sup>3)</sup> vorgeschlagene Methode zur Prüfung der Dichtigkeit mit Kautschuk isolierter Drähte beruht darauf, dass metallisches Kupfer in Gegenwart von Luftsauerstoff durch Ammoniak gelöst wird.

Zum Zweck der Untersuchung wird ein Drahtstück von 0,04 *qm* Oberfläche um ein Glasrohr aufgewickelt und in einer weithalsigen, Ammoniak enthaltenden Glasstöpselflasche 5 Minuten lang geschüttelt. Bei Undichtigkeit des Kautschuküberzuges erhält man eine Blaufärbung des Ammoniaks. Der Probekörper wird herausgenommen, gut abgespült und der Kupfergehalt der Lösung colorimetrisch oder elektrolytisch bestimmt.

H. Brückner.

<sup>1)</sup> Ind. chim. Belge [2] 2, 289 (1931); vergl. auch diese Ztschrft. 91, 399 (1933). — <sup>2)</sup> Revue Pétrolifère 1932, S. 10; durch Chem. Zentrbl. 103, I, 1295 (1932). — <sup>3)</sup> Ann. chim. anal. appl. [2] 14, 201 (1932).

#### 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

**Neuere Methoden zum Nachweis, zur Isolierung und quantitativen Bestimmung des Eiweißes sowie seiner höheren und tieferen Abbauprodukte.**

Als Bestandteile jeder Zelle und als Begleitsubstanzen fast jeder biochemischen Umsetzung spielen das Eiweiß und seine Abbauprodukte eine so wesentliche Rolle, dass deren Ermittlung seit langem eine grosse Anzahl von Methoden gewidmet wird. Das Bestreben, die vorhandenen analytischen Möglichkeiten zu erweitern und zu vertiefen, bringt aber dauernd eine grosse Anzahl von neuen Vorschlägen, von denen die wichtigeren im folgenden besprochen werden sollen. Dieselben betreffen sowohl das native Eiweiß, als auch ganz besonders dessen Spaltprodukte, vornehmlich den Harnstoff sowie das Ammoniak. Hier liegen nun Verfahren vor, welche wenige Milli-, ja sogar Millionstelgramme quantitativ zu bestimmen ermöglichen. — Teils handelt es sich bei den nachfolgenden Methoden um die Verbesserung alter, teils um die Ausarbeitung neuer Arbeitsweisen. Letztere gelten besonders für die Bestimmung der früher weniger beachteten N-Substanzen, wie Kreatin, Purinbasen, Histamin usw.

*1. Native Eiweißkörper.* Quantitative Bestimmung des Serumalbumins und Serumglobulins nach den Angaben von V. Henriques und U. Klausen<sup>1)</sup>.

Die unten beschriebenen Methoden haben den Vorteil, dass sämtliche Operationen ohne Erwärmen durchgeführt werden können, wodurch Veränderungen sowohl des Eiweißes selbst, wie der übrigen nichteweißartigen Bestandteile vermieden werden. Erforderlich sind folgende Lösungen:

1. Gesättigte  $\text{KNaSO}_4$ -Lösung: 400 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  + 2025 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  werden in 3600 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert.

2. Gerbsäurereagens: 70 g Gerbsäure + 100 g NaCl nebst 50 ccm Eisessig werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

3. Für die Auswaschung des gefällten Proteins wird folgende Lösung benutzt: 50 ccm gesättigte  $\text{KNaSO}_4$ -Lösung werden mit 10 ccm Gerbsäurereagens versetzt und darauf zu 1 l aufgefüllt.

4. Für die Fällung des Globulins benutzt man eine Lösung, bestehend aus 3 Teilen gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung und 2 Teilen einer Lösung von 290 ccm 0,2 n-Essigsäure und 1710 ccm 0,2 n-Natriumacetat-Lösung.

A. Fällung des Gesamt-Serumeiweißes. 0,5 ccm Serum werden mit 15 ccm Wasser, 5 ccm gesättigter  $\text{KNaSO}_4$ -Lösung und 1 ccm Gerbsäurereagens versetzt. Der Niederschlag wird mit der Waschlösung 3 behandelt. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einen Kjeldahlkolben gebracht; dann wird der N-Gehalt bestimmt.

B. Bestimmung des Albumins. Die Lösung soll vor der Fällung nicht mehr als 2% Eiweiß enthalten. Sie wird mit 0,9%iger Kochsalz-

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschrft. 254, 414 (1932).

lösung auf diese Konzentration gebracht (z. B. 2 *ccm* Serum + (A—2) *ccm* 0,9%iger NaCl-Lösung (A = Prozent Gesamteiweiß). 1 *ccm* des verdünnten Serums wird in ein Zentrifugenglas gebracht und mit 5 *ccm* Fällungsreagens 1 versetzt. Vom ausgefallten Globulin wird abzentrifugiert; 5 *ccm* der über dem Globulinniederschlag stehenden klaren Flüssigkeit werden mit 15 *ccm* Wasser, 5 *ccm* KNaSO<sub>4</sub>-Lösung und 1 *ccm* Gerbsäurelösung gemischt. Das dabei ausgefällte Albumin wird abzentrifugiert, in der Waschlösung 3 suspendiert und wiederum zentrifugiert. Die Operation wird 2- bis 3mal wiederholt; im so gereinigten Albuminniederschlag wird der N-Gehalt bestimmt.

C. Bestimmung des Globulins. Der durch die gesättigte KNaSO<sub>4</sub>-Lösung nach B gefällte Globulinanteil wird in gleicher Weise ein paarmal gewaschen, zentrifugiert und auf seinen N-Gehalt analysiert. Sollte das Zentrifugat infolge hohen Lipoidgehaltes trüb erscheinen, so lässt es sich durch Zusatz eines Tropfens Aceton und wiederholtes Zentrifugieren klar machen.

Getrennte Bestimmung von Serumalbumin und Serumglobulin nach J. Race<sup>1</sup>). Prinzip der Methode: Ausfällung des Gesamteiweißes mittels Trichloressigsäure. Behandlung des Niederschlages mit angesäuertem Aceton. Dabei geht das Serumalbumin in Lösung, während das Serumglobulin ungelöst bleibt. In beiden Fällen wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und die Menge des Albumins, bezw. Globulins berechnet.

Ausführung der Bestimmung. 1 *ccm* Blutplasma oder Serum wird in einem Zentrifugenglas von 15 *ccm* Inhalt tropfenweise mit 1,5 *ccm* 20%iger Trichloressigsäure versetzt. Darauf wird bei hoher Tourenzahl während 10 Minuten zentrifugiert; die überstehende klare Flüssigkeit wird abgegossen. Man versetzt den Niederschlag, der die Albumine und Globuline enthält, mit 0,25—0,30 *ccm* 20%iger Trichloressigsäure, füllt zuerst mit dest. Wasser bis auf 2 *ccm* und dann mit Aceton bis zu einem Gesamtvolumen von 10 *ccm* auf. Man rührt mit einem Glasstab um und zentrifugiert während 10 Minuten. Die albuminhaltige saure Acetonlösung wird abpipettiert und in einen Kjeldahlkolben gebracht. Der Niederschlag wird nochmals mit 80%iger angesäuerter Acetonlösung extrahiert (2,5 *ccm* 20%ige Trichloressigsäure auf 100 *ccm* Aceton), die Acetonlösung mit dem Inhalt des Kjeldahlkolbens vereinigt und darin der N-Gehalt ermittelt.

Der im Zentrifugenglas zurückgebliebene Anteil stellt das Globulin dar, er wird ebenfalls nach Kjeldahl analysiert.

Das Filtrat von der ursprünglichen Fällung mit Trichloressigsäure kann für die Bestimmung des Reststickstoffes benutzt werden.

II. Aminosäuren. Quantitative Bestimmung der Aminosäuren im Blutserum nach dem Prinzip von K. Linderström-Lang<sup>2</sup>).

<sup>1</sup>) Biochem. Journ. 26, 1571 (1932). — <sup>2</sup>) Vergl. diese Ztschrft. 76, 236 (1929).



K. L. Zirm und J. Benedict<sup>1)</sup> machen darüber folgende Angaben. Das eiweißfreie Blutfiltrat wird mit alkoholischer Salzsäure 2mal titriert: 1mal in wässriger Lösung, wobei alle basisch reagierenden Bestandteile erfasst werden, das anderemal in Anwesenheit von Aceton. Die Differenz der beiden Titrationen ergibt nach Abzug des Blindwertes die Menge der  $\text{NH}_2$ -Gruppen. Als Indikator dient  $\alpha$ -Naphthylrot oder Pentamethoxytriphenylcarbinol.

Ausführung der Bestimmung. 3 *ccm* Blutserum werden im Erlenmeyerkolben mit 12 *ccm* Wasser verdünnt, erhitzt und mit 5 *ccm* 10%igem Ferrum oxydatum dialysatum Merck gefällt, wobei dieses tropfenweise unter kräftigem Schütteln hinzugefügt wird. Sofort nach der Fällung wird die heisse Flüssigkeit vom gefällten Eiweiß abzentrifugiert. Vom eiweiß- und eisenfreien Zentrifugat werden 10 *ccm* in ein 50 *ccm* fassendes Becherglas gegeben und auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 2 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 4 Tropfen  $\alpha$ -Naphthylrot (0,1% in Alkohol) versetzt und gegen eine Wasserkontrolle mit alkoholischer 0,025 n-Salzsäure aus einer Mikrobürette titriert. Als Kontrolle (I) zur Vortitration dient ein mit 2 *ccm* Wasser und 4 Tropfen  $\alpha$ -Naphthylrot beschicktes Becherglas, das mit 0,01 *ccm* 0,025 n-HCl zum Umschlag gebracht wird. Gegen diese Kontrolle erfolgt die Vortitration. Die so vortitrierte Untersuchungsflüssigkeit wird mit 30 *ccm* Aceton versetzt und gegen eine neue Kontrolle titriert. Diese neue Kontrolle (II) wird folgendermaßen hergestellt: In ein 50 *ccm* fassendes Becherglas gibt man 2 *ccm* Wasser, 30 *ccm* Aceton und 4 Tropfen  $\alpha$ -Naphthylrot und titriert mit 0,30 *ccm* alkoholischer 0,025 n-Salzsäure die Kontrollflüssigkeit auf die Indikatorfarbe Orange. Die Untersuchungsflüssigkeit wird dann auf die gleiche Farbe gebracht.

Berechnung: Die 0,30 *ccm*, welche zur Indikatorfarbe Orange der Kontrolle II gebraucht wurden, werden von dem bei der Titration gefundenen Wert abgezogen. 1,0 *ccm* alkoholischer 0,025 n-Salzsäure entspricht 0,35 *mg* N. Da die titrierte Flüssigkeitsmenge 1,5 *ccm* Serum entspricht, so muss man, um die Milligrammprozent Amino-Stickstoff zu erhalten, die verbrauchte Menge Säure mit 0,35 und 66,67 multiplizieren.

Beispiel: 3 *ccm* Serum, 12 *ccm* Wasser, 5 *ccm* 10%iges Eisenhydroxyd.

Vom enteweißten Zentrifugat wurden 10 *ccm* (= 1,5 Serum) eingedampft; der Rückstand wurde in 2 *ccm* Wasser gelöst und die Lösung gegen  $\alpha$ -Naphthylrot titriert.

Kontrolle I: 2 *ccm* Wasser, 4 Tropfen  $\alpha$ -Naphthylrot, 0,01 *ccm* alkoholische 0,025 n-Salzsäure.

Kontrolle II: 2 *ccm* Wasser, 30 *ccm* Aceton, 4 Tropfen  $\alpha$ -Naphthylrot, 0,30 *ccm* alkoholische 0,025 n-Salzsäure.

Gegen Kontrolle I in Wasser verbraucht: 0,05 *ccm* 0,025 n-HCl.

Gegen Kontrolle II in Aceton verbraucht: 0,565 *ccm* 0,025 n-HCl  
 $0,565 - 0,05 = 0,515$  *ccm* 0,025 n-HCl.

Berechnet: 6,18 *mg*% Amino-N.

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschrft. **243**, 312 (1931).

Die angegebene Methode kann man auch zur Bestimmung des Amino-Stickstoff-Gehaltes in anderen Körperflüssigkeiten verwenden. —

W. Zimmermann<sup>1)</sup> gab neuerdings an, dass Glykokoll mit o-Phthaldialdehyd eine violette Färbung gibt. Ähnliche Färbungen erhält man auch mit einer Reihe von Diaminosäuren, dagegen gibt es keine andere Monoaminosäure, welche eine analoge Färbung mit dem Reagens erzeugt. Handelt es sich um ein Gemisch von Mono- und Diaminosäuren, so müssen letztere vor Ausführung der Reaktion mittels Phosphorwolframsäure quantitativ entfernt werden. Die Violettfärbung des Glykokolls mit o-Phthaldialdehyd kann auch zur quantitativen Bestimmung des Glykokolls dienen [G. Klein und H. Linser<sup>2)</sup>].

**Qualitative Ausführung des Glykokollnachweises.** Eine etwa 1% Glykokoll enthaltende Lösung wird mit 10 Tropfen einer 2 n-Natronlauge und 8 Tropfen einer wässrigen Lösung von Orthophthaldialdehyd versetzt und umgeschüttelt; nach etwa 10 Sekunden werden 10 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben. Es tritt bei konzentrierten Lösungen ein violetter bis grünlicher Niederschlag, bei verdünnteren Lösungen eine blaue, violette oder rote Färbung auf.

**Quantitative Ausführung der Reaktion.** Herstellung des Reagens. 10 g o-Tetrabrom-o-xylol (Kahlbaum) und 9 g krystallinisches Kaliumoxalat werden mit 62 *ccm* Wasser und ebensoviel 95%igem Alkohol 40 Stunden am Rückflusskühler gekocht; aus der etwas gelben Flüssigkeit destilliert man 50 *ccm* Alkohol ab. Dann werden 10 g Natriumphosphat und 300 *ccm* Wasser zugegeben und nun 300 *ccm* abdestilliert; der im Kühler auskrystallisierte Phthalaldehyd wird in dem Lösungsgemisch aufgelöst. Diese Lösung wird in braunen Flaschen aufbewahrt.

**Reaktion.** Zu 10 *ccm* der wässrigen Glykokoll-Lösung gibt man 15 *ccm* einer Mischung von 25 Teilen 15 m-Phosphatpuffer-Lösung ( $p_H = 8,0$ ) und 75 Teilen Reagens hinzu und schüttelt gut um. (Die Mischung wird jedesmal unmittelbar vor Gebrauch hergestellt.) Nach genau 2 Minuten setzt man 35 *ccm* eines ebenfalls vor Gebrauch frisch hergestellten Gemisches aus 5 Teilen konz. Schwefelsäure und 30 Teilen 96%igem Alkohol zu, schüttelt gut und mischt nach weiteren 2 Minuten mit 30 *ccm* Chloroform.

Die Chloroformfraktion wird im Scheidetrichter von der überstehenden Lösung abgetrennt. Vor dem Colorimetrieren müssen die Lösungen geklärt werden. Das geschieht, indem man zu je 5 *ccm* der Chloroformlösung 1 *ccm* Alkohol zusetzt.

Die Methode gestattet noch 0,05 *mg* Glykokoll zu bestimmen. Von den anderen Aminosäuren stören nur Tryptophan und Ammoniak. Beide geben bei derselben Reaktion ebenfalls, jedoch qualitativ andere Färbungen und müssen deshalb ausgeschaltet werden.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. physiol. Chem. 189, 4 (1930). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. physiol. Chem. 205, 251 (1932).

**III. Harnstoff.** Mit der Verbesserung und Vereinfachung der Harnstoffbestimmung im tierischen Material beschäftigten sich eingehend L. Cuny und J. Robert<sup>1)</sup>. Sie verwenden das Prinzip der Ausfällung des Harnstoffs mittels Xanthydrols als Dixanthylharnstoff (Dx). An Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung des Dx, die eine Reihe von Operationen und eine sorgfältige Trocknung erfordert, benutzen sie das volumetrische Verfahren, wobei sie von der leichten Oxydierbarkeit des Dx Gebrauch machen. Die Verfasser konnten nämlich zeigen, dass Dx mit Schwefelsäure und Jodsäure rasch verbrennt und dass dabei eine Jodmenge frei wird, die der Menge des anwesenden Harnstoffs direkt proportional ist. Das ausgeschiedene Jod lässt sich dann mit Thiosulfat leicht ermitteln. In einer neueren Untersuchung<sup>2)</sup> nehmen die Verfasser die Oxydation nicht mit Schwefelsäure und Jodsäure, sondern mit Chromsäure vor. Der Überschuss an Bichromat wird dann mit Ferrosulfat zurücktitriert. Beide Verfahren gestatten eine ziemlich genaue und rasche Bestimmung des Harnstoffs selbst bei so kleinen Quantitäten, wie sie in etwa 0,5—1,0 *ccm* Serum vorliegen. Eine weitere Abkürzung bedeutet die Filtration des Dx an Stelle des Zentrifugierens desselben [J. Robert<sup>3)</sup>]. Die üblichen Filtriervorrichtungen wie Gooch-tiegel mit gewöhnlichem Asbest oder Schott'sche Glasfiliertiegel erwiesen sich als ungenügend. Es muss ein Asbest benutzt werden, der durch Chromschwefelsäure nicht angegriffen wird. Eine solche Probe liegt im Asbest der I. F. Baker Chemical Co., Philipsburg, Pennsylvania, U.S.A. vor („asbestos medium fibre italian washed in acid“). Man benutzt Mikro-Gooch-tiegel, welche eine Höhe von 25 *mm* und einen Durchmesser von 12 *mm* haben. Die dünne Asbestscheibe mit dem Dx kommt direkt in den Oxydationskolben. In diesem Fall muss aber das Chromschwefelsäureverfahren angewendet werden, die Jodsäureoxydation reicht nicht aus.

Im einzelnen verfährt man bei diesen Bestimmungen wie folgt.

a) Jodsäureverfahren. Erforderliche Reagenzien: 1. Tanret-Polonovski-Reagens: 1 *g* Calciumacetat; 2,71 *g* HgCl<sub>2</sub>, 7,2 *g* KJ, 66,6 *ccm* Eisessig, dest. Wasser ad 100 *ccm*. 2. Eisessig, frei von Mineralsäuren. 3. 5%ige methylalkoholische Xanthydrolösung. 4. Konz. Schwefelsäure (D 1,838). 5. 50 Vol.-%ige Schwefelsäure. 6. 95%iger Äthylalkohol, gesättigt mit Dixanthylharnstoff. 7. 0,58 n-KJO<sub>3</sub>-Lösung: 20,75 *g* KJO<sub>3</sub> in warmem Wasser lösen, auf 1 *l* auffüllen, klar filtrieren. 8. 0,046 n-Natriumthiosulfat Lösung: 464 *ccm* genau eingestellter 0,1 n-Lösung auf 1 *l* verdünnen. 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0,02 *mg* Harnstoff. 9. 20%ige KJ-Lösung. 10. 0,2%ige Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung. 1 Vol. Plasma oder Serum (0,5—1 *ccm*) wird mit 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Tanret-Reagens gemischt und zentrifugiert. 1 *ccm* der oben stehenden Flüssigkeit wird mit 1 *ccm*

<sup>1)</sup> Bull. de la soc. de chim. biol. **12**, 171 (1930); Journ. de Pharm. et de Chim. **11**, 337 (1930). — <sup>2)</sup> Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 1167 (1931). — <sup>3)</sup> Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 1178 (1931); Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **15**, 100 (1932).

Eisessig und 0.2 *ccm* der Lösung 3 in einem kleinen Zentrifugengläschen bis zur beginnenden Trübung gerührt. Die Mischung wird 10 Minuten lang zentrifugiert, die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert, der Niederschlag in der Lösung 6 aufgewirbelt und zentrifugiert (zweimal) und dann während 30 Minuten bei 100° getrocknet. Das Zentrifugengläschen wird vorsichtig in den Veraschungskolben gebracht. In denselben bringt man auch 2 *ccm* der Kaliumjodatlösung, 2 *ccm* 50%ige und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure, ferner noch eine Glasperle. Der im Zentrifugenrohr befindliche Niederschlag wird durch vorsichtige Berührung mit der Schwefelsäure in Lösung gebracht; der Kolben wird über einer Mikroflamme während 5—6 Minuten erhitzt, bis sich die Dämpfe an den Kolbenwänden eben zu kondensieren beginnen. Der Kolbeninhalt wird nach Abkühlen mit 50 *ccm* Wasser versetzt und einige Minuten über einer grossen Flamme aufgeköcht. Darauf kühlt man wieder ab, verdünnt mit Wasser etwa auf 150 *ccm*, fügt 2 *ccm* Jodkaliumlösung hinzu und titriert mit Natriumthiosulfat unter Zusatz von 2 *ccm* Stärkelösung. Daneben führt man einen Blindversuch ohne Dixanthylnarbstoff aus. Die Differenz der beiden Titrationswerte, mit 10 multipliziert, ergibt den Harnstoffgehalt des Blutes in *mg* %. Geltungsbereich der Methode: 15—220 *mg*% Harnstoff.

b) Chromschwefelsäureverfahren. Die erforderlichen Lösungen sind: Eine ungefähr 0.1 n-Kaliumbichromatlösung und eine Thiosulfatlösung, die durch Verdünnen von 386,6 *ccm* einer 0,1 n-Lösung auf 1 l dargestellt wird. 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0,02 *mg* Harnstoff.

Die Enteiweißung des Blutes und Bereitung des Dixanthylnarbstoffs geschieht nach den oben angegebenen Vorschriften.

In einen Rundkolben von 300 *ccm* Inhalt gibt man 10 *ccm* Bichromatlösung und 10 *ccm* reine Schwefelsäure. In den stark geneigten Kolben lässt man vorsichtig das Zentrifugengläschen gleiten, welches den Niederschlag von Dixanthylnarbstoff enthält. Man gibt eine Glasperle zu und schwenkt vorsichtig, bis sich der Niederschlag löst. Dann wird während 2 Minuten mit einem kleinen Flämmchen zum Sieden erhitzt und dieses Kochen 4 Minuten unterhalten. Man kühlt einige Minuten unter der Wasserleitung ab und gibt 50 *ccm* dest. Wasser zu. Daraufhin gibt man in die Flüssigkeit 2 *ccm* Jodkaliumlösung und füllt mit Wasser auf 200 *ccm* auf. Das freie Jod wird mit der Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke zurücktitriert. Durch Vergleich mit einer Blindbestimmung wird das verbrauchte Bichromat in seinem Thiosulfatäquivalent ermittelt. Die genaue Einhaltung der Heizvorschrift ist für das Gelingen der Bestimmung besonders wichtig. Bei unvorsichtigem Zusatz der Schwefelsäure kann sich flüchtiges Xanthan bilden und der Bestimmung entgehen.

Will man jedes Erhitzen vermeiden, so enteiweißt man 1 *ccm* Blut oder Serum mit 3 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Tanrets-Reagens, gewinnt aus 1 *ccm* Filtrat den Dixanthylnarbstoff mit 1 *ccm* Eisessig und 1 *ccm* methylalkoholischer Xanthydrollösung und wäscht nach 30 Minuten den Niederschlag mit Methylalkohol, der mit Dixanthylnarbstoff ge-



sättigt ist. In das getrocknete Zentrifugenrohr gibt man 3 *ccm* 0,25 n-Kaliumbichromatlösung und 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,83). Nach 5 Minuten wäscht man den Inhalt des Rohres mit Wasser in einen Erlenmeyerkolben, setzt 2 *ccm* Jodkaliumlösung und 150 *ccm* Wasser zu und titriert das freigewordene Jod mit der Natriumthiosulfatlösung.

Von den neuerdings gemachten Vorschlägen zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs mögen noch zwei erwähnt werden: der von S. W. Cole<sup>1)</sup> und der von S. L. Leiboff und B. S. Kahn<sup>2)</sup>. Cole lässt eine besonders wirksame Ureaseprobe auf den Harn einwirken und bestimmt das freigewordene Ammoniak mittels Salzsäure. Da aber der Harn noch andere HCl-bindende Substanzen enthält, wird zu einer zweiten Probe Harn Sublimat zugesetzt, wodurch die Ureasewirkung aufgehoben wird. Zu dieser zweiten Harnprobe werden die gleichen Reagenzien in der nämlichen Menge zugesetzt; dann wird der HCl-Verbrauch festgestellt („Blindwert des Harns“). Die Differenz der beiden Titrationen gibt die Menge des durch die Harnstoffzerlegung freigewordenen Ammoniaks. Die Methode arbeitet mit einem durchschnittlichen Fehler von 2% und gestattet, die Harnstoffanalyse innerhalb von 20 Minuten durchzuführen. Bei dem Verfahren von Leiboff und Kahn wird der Harnstoff nicht durch ein Ferment, sondern durch Schwefelsäure unter Druck zerlegt. Das gebildete Ammoniak wird mit Nessler's Reagens bestimmt.

Harnstoffbestimmung nach S. W. Cole. Erforderliche Reagenzien: 1. 0,5%ige Sublimatlösung. 2. 10%ige Ammoniumchloridlösung. 3. Eine gesättigte Lösung von Phenolphthalein in 50%igem Alkohol. 4. 0,02%ige Methylrotlösung in 60%igem Alkohol. 5. Ureaselösung. Herstellung derselben: 4 g „Arlco“ Jack Bean Meal werden mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die Suspension wird mit 4 *ccm* 0,1 n-Salzsäure gemischt und filtriert. Beim Aufbewahren der Lösung entsteht eine weitere Trübung, die aber nicht beseitigt werden soll.

Ausführung der Bestimmung. Zwei Büretten werden mit 0,1 n-Salzsäure gefüllt. In 2 Bechergläser A und B werden je 3 *ccm* von klarem Harn abgemessen, mit 20 *ccm* dest. Wasser von 60° und 5 Tropfen Phenolphthalein versetzt. In das Becherglas A kommen ferner 10 *ccm* der Ureaselösung. Sehr bald färbt sich der Inhalt dieses Becherglases infolge der Bildung von Ammoniak rot. Darauf wird aus der einen Bürette 0,1 n-Salzsäure zugefügt und dies solange wiederholt, bis keine Färbung mehr auftritt. Zur Vervollständigung der Harnstoffzersetzung lässt man die Enzymlösung noch etwa 15 Minuten lang einwirken. Während dieser Zeit wird der Inhalt des Becherglases B mit 1 *ccm* Quecksilberchloridlösung, 1 *ccm* Ammoniumchloridlösung und mit 10 *ccm* der Ureaselösung versetzt. Man gibt 20 Tropfen Methylrot und darauf 0,1 n-Salzsäure zu, bis eine deutliche Rotfärbung auftritt. Nach 15 Minuten wird nun der Inhalt des Becherglases A ebenfalls mit 1 *ccm* der Quecksilberchloridlösung und

<sup>1)</sup> Biochem. Journ. 25, 1653 (1931). — <sup>2)</sup> Journ. of laborat. a. clin. med. 17, 77 (1931).

20 Tropfen Methylrot versetzt und mit 0,1 n-Salzsäure titriert, bis in beiden Bechergläsern die gleiche Färbung erscheint. Die Differenz der Titrationswerte von B und A, multipliziert mit 1,5, gibt die Menge Harnstoff in g für je 1 l Urin.

Harnstoffbestimmung nach S. Leiboff und B. S. Kahn. 3 *ccm* Harn werden auf das 10fache verdünnt und zwecks Beseitigung des vorgebildeten Ammoniaks mit 3—4 g Permutit 10 Minuten lang geschüttelt. 5 *ccm* des klaren Filtrats werden auf 100 *ccm* verdünnt. Dann werden wiederum 5 *ccm* entnommen, mit 1 *ccm* n-Schwefelsäure versetzt und in ein Druckgefäß gebracht. Die verschlossene Druckflasche wird während 10 Minuten im Ölbad auf 145—150° C erwärmt. Darauf wird abgekühlt, mit 15 *ccm* Wasser und 3 *ccm* Nessler-Reagens versetzt, auf 25 *ccm* aufgefüllt und gegen eine bekannte Ammoniumsulfatlösung colorimetriert. Die Ammoniumsulfatlösung soll 0,3 mg N in 5 *ccm* enthalten. Die Methode gibt etwas zu hohe, aber doch noch brauchbare Werte.

Für die Harnstoffbestimmung auf Grund der Messung des durch die Hypobromitlösung freigemachten Stickstoffs gibt B. Matsumoto<sup>1)</sup> einen brauchbaren Apparat an, den er Mikroureometer nennt. Dasselbe stellt eine Bürette mit einem unten erweiterten Teil dar (Abb. s. im Original).

Reagenzien: 1. Bromlauge [10 n-Natronlauge (40 g/dl) 100 *ccm*, Brom 2,5 *ccm*]. 2. Kohlensäure aus Marmor und Salzsäure im Kippschen Apparat. 3. Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser.

Ausführung: Man gibt 1 bis 5 *ccm* Blutfiltrat in ein Reagensglas, taucht das Ureometer in das Reagensglas ein, öffnet beide Hähne und bringt durch Saugen an einem Ende (mittels Gummischlauchs) das Filtrat in den erweiterten Teil des Ureometers. Dann spült man das Reagensglas einigemal mit Wasser nach und saugt auch das Spülwasser auf. Nun vertreibt man die Luft aus dem Ureometer etwa 3 Minuten lang mittels Kohlensäure, schliesst beide Hähne, taucht den unteren Schenkel des Ureometers in Bromlauge ein, saugt davon 1,5—2 *ccm* bei offenen Hähnen in den erweiterten Teil auf, schliesst die Hähne wieder und schüttelt das Ureometer etwa 30 Sekunden lang stark. Das Stickstoffgas sammelt sich in der Bürette an. Jetzt wird das Ureometer in Wasser von 18° C eingetaucht; nach einigen Minuten wird das Volumen des Stickstoffs abgelesen. Daraus wird der Harnstoff wie folgt berechnet, wobei man den atmosphärischen Druck ausser acht lässt:

$$V_0 = \frac{V}{1,0661} = V \cdot 0,94,$$

wo V das Volumen des Stickstoffs bei 18°, V<sub>0</sub> dasjenige bei 0° bedeutet.

Über die Fehlerquellen des Hypobromitverfahrens und über die Vorteile eines Mikroureometers vergl. besonders L. Ambard und F. Schmid<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschrft. **246**, 383 (1932). — <sup>2)</sup> Bull. de la soc. de chim. biol. **12**, 231 (1930).

IV. *Ammoniak und Gesamtstickstoff*. Quantitative Bestimmung kleinster Mengen Ammoniak (1—200  $\gamma$ ) im biologischen Material. Die Oxydation des Ammoniaks durch Hypobromit wurde bei der  $\text{NH}_3$ -Bestimmung mehrfach herangezogen. Es wird dabei entweder die Menge des freigemachten Stickstoffs oder die des unverbrauchten Hypobromits ermittelt. Im letzteren Fall lässt man häufig das Hypobromit mit Jodwasserstoffsäure reagieren und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit Na-Thiosulfat. Diese Methode eignet sich für Ammoniak-Mengen oberhalb von 0,02 *mg*. Bei geringeren N-Mengen versagt das Verfahren gewöhnlich. Für diese Fälle schlägt T. Teorell<sup>1)</sup> die Farbstoffentfärbung zur Ermittlung des Hypobromitüberschusses vor. Als besonders geeignet erwies sich Naphthylrot. Man gibt zum Reaktionsgemisch von Ammoniak und Na-Hypobromit solange eine bekannte Menge Naphthylrotlösung zu, bis die Eigenfarbe des Farbstoffs erscheint. Damit ist der Hypobromitüberschuss ermittelt (Y). In einem Blindversuch wird die von der gesamten zugesetzten NaBrO-Menge verbrauchte Naphthylrotmenge bestimmt (X). Die Differenz X—Y ist proportional der gesuchten  $\text{NH}_3$ -Menge.

Arbeitsweise bei der  $\text{NH}_3$ -Bestimmung. Verwendungsgebiet: 0,5 bis 15—20  $\gamma$   $\text{NH}_3$ -Stickstoff. Man benutze reine Ammoniumsalzlösungen oder Destillate, sonst müssen die Lösungen frei von oxydierbaren Stoffen und starken Oxydationsmitteln sein. Da Neutralsalze in stärkerer Konzentration oft interferieren, ist es besser, immer Destillate der Probe zu verwenden.

Lösungen: 1. 0,002 n-Na-Hypobromitlösung. Von einer 0,1 n-Stammlösung werden 20 bis 25 *ccm* mit 25 *ccm* etwa 2 n- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt und auf 1 l verdünnt. Diese Lösung (nach einem Tag zu verwenden) ist, in dunkler Flasche aufbewahrt, mehrere Wochen lang brauchbar.

Zubereitung der Stammlösung: (0,1 n-NaBrO-Lösung): 5 g NaOH gibt man in 800 *ccm* Wasser, setzt 8 g 2,5 *ccm* flüssiges, reinstes Brom in kleinen Portionen unter Schütteln zu, bis sich alles Brom gelöst hat. Diese Lösung ist, an einem kühlen Ort aufbewahrt, Monate lang haltbar.

2. 0,0004 n-Naphthylrotlösung. Man mischt in aufgezählter Reihenfolge: 60 *ccm* konz. Essigsäure (rein), 7,5 *ccm* Phosphorsäure (80%ig), 1,5 *ccm* konz. HCl, 17 *ccm* einer frisch bereiteten 0,1%igen Lösung von Naphthylrot in konz. Essigsäure, Aqua dest. zu 1000 *ccm*.

Die Lösung ist erst nach einigen Tagen zu brauchen. Sollte eine braune Fällung entstehen, so filtriert man vor Benutzung ab. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar. 2 *ccm* angesäuerte 0,002 n-Natriumhypobromitlösung sollen etwa 10 *ccm* Naphthylrotlösung entfärben.

3. Bromwasserstoffsäure (5%ig). Aus konz. 25%iger Bromwasserstoffsäure wird eine Verdünnung 1:5 hergestellt; 0,5 *ccm* derselben entsprechen 3 *ccm* 0,1 n-Natronlauge.

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschrft. 248, 246 (1932).

4. Ammoniumsulfatlösung, zur Bestimmung des N-Faktors der Naphthylrotlösung. Eine Stammlösung, enthaltend 0,4716 g reinstes Ammoniumsulfat im Liter, wird aufs Zehnfache verdünnt. Von der verdünnten Lösung ist 1 *ccm* = 10  $\gamma$   $\text{NH}_3$ -Stickstoff.

5. Wasser, das zu Verdünnungen usw. verwendet wird, muss frei von Ammoniak sein. Zu dem Zweck schüttelt man je 1 l Wasser mit einigen Gramm Permutit wenigstens 5 Minuten lang.

Titration. 5—15 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in einem 35—50 *ccm*-Kolben mit genau 2 *ccm* NaBrO-Lösung unter Schütteln versetzt. Nach ein paar Minuten wird mit 0,5 *ccm* Bromwasserstoffsäure angesäuert.  $\frac{1}{2}$  Minute stehen gelassen und unter leichtem Schütteln mit der Naphthylrotlösung titriert, bis eine schwache Rosafärbung eintritt, die wenigstens 10 Sekunden bestehen bleibt. Sehr wichtig ist, dass die Titration nicht zu rasch ausgeführt wird.

Berechnung. Die Blindprobe verbraucht  $x$  *ccm*, die Ammoniakprobe  $y$  *ccm* Naphthylrot.

$$\gamma \text{ Ammoniak-Stickstoff} = (x-y) \cdot f$$

$f$ , der N-Faktor, bezeichnet die Anzahl  $\gamma$  N, welche 1 *ccm* Naphthylrotlösung entsprechen.  $f$  wird dadurch bestimmt, dass eine Probe mit 1 *ccm* Ammoniumsulfatstandardlösung (= 10  $\gamma$  N) -- Wasser (verbraucht „ $c$ “ *ccm*),

sowie ein Blindversuch ( $b$  *ccm*) gemacht wird. Man erhält  $f = \frac{10}{b-c}$ . 1 *ccm* genau 0,0004 n-Naphthylrotlösung soll 1,87  $\gamma$  N entsprechen.

Über die Fehlerquellen siehe das Original. Die Arbeit enthält auch eine Abbildung des Destillationsapparates.

Die Fehlergrenze beträgt beim Vorliegen von  $\text{NH}_3$ -Substanzen 1—2%, bei Destillationsproben 3—4%. Eine einfachere Apparatur beschreiben S. Balachowski und B. Bruns<sup>1)</sup>.

Jodometrische und manometrische Bestimmung des Ammoniaks, bezw. des Gesamtstickstoffs mittels Hypobromits nach A. Fujita und S. Kasahara<sup>2)</sup>.

Prinzip der Methode: Die organische, N-haltige Substanz wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Perhydrol zersetzt; durch Einwirkung von Hypobromit wird der N-Gehalt ermittelt. Dabei wird entweder der Hypobromitüberschuss auf jodometrischem Weg festgestellt oder der freigewordene Stickstoff manometrisch gemessen.

a) Jodometrische Bestimmung. Reagenzien. 1. Konzentrierte Schwefelsäure (D 1,84), ammoniakfrei. 2. Kaliumsulfat (Kahlbaum, zur Analyse), im Mörtel fein zerrieben. 3. Perhydrol (30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), stickstofffrei. In paraffinierter Flasche im Eisschrank aufbewahren. 4. Gesättigte Natriumhydroxylösung. 5. Ungefähr 0,5 n-Schwefelsäure. 6. Ungefähr 0,1 n-Natronlauge. 7. 0,1%ige Natriumalizarinsulfonatlösung. 8. Alkalische Hypobromitlösung mit etwa 0,1 m-Br. 2 g Brom werden in

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschrift. **256**, 292 (1932). — <sup>2)</sup> Biochem. Ztschrift. **243**, 256 (1931).



250 *ccm* 0,2 Natronlauge unter Eiskühlung gelöst. Diese Lösung wird im Eisschrank aufbewahrt und alle 2 Wochen neu hergestellt. 9. Ungefähr 20%ige Kaliumjodidlösung. 2 *g* KJ werden in 10 *ccm* Wasser gelöst. Die Lösung wird täglich neu hergestellt und vor Sonnenstrahlen möglichst geschützt aufbewahrt. 10. Ungefähr 2 *n*-Salzsäure. 1 Raumteil konz. Salzsäure (D 1,19) wird in 5 Raumteilen Wasser gelöst. 11. Stärkelösung. 1 *g* lösliche Stärke wird unter Erwärmen in 100 *ccm* gesättigter NaCl-Lösung gelöst. 12. 0,01 *n*-Natriumthiosulfatlösung. Dieselbe wird täglich gegen 0,01 *n*-Kaliumjodat-Standardlösung eingestellt.

**Ausführung der Bestimmung.** In einen Mikro-Kjeldahlkolben nach Pregl bringt man die zu untersuchende Lösung, gibt 1 *ccm* konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,05—0,07 *g*  $\text{K}_2\text{SO}_4$  hinzu und erhitzt über kleiner Flamme. Nach Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen erhitzt man noch weitere 10—20 Minuten und fügt 2—3 Tropfen Perhydrol hinzu. Dieses Zusetzen von Perhydrol und nachträgliche Erhitzen wiederholt man mehrmals, bis die Flüssigkeit im Kolben vollständig klar wird. Nach Erkalten setzt man etwa 5 *ccm* Wasser zu und kühlt unter fließendem Wasser ab. Man gibt dann 1 Tropfen 0,1%ige Alizarinsulfonatlösung und gesättigte NaOH-Lösung hinzu (2—3 *ccm*), bis die Lösung alkalisch wird, wobei man sie beständig unter fließendem Wasser kühlt. Dann wird die Lösung mit 0,5 *n*-Schwefelsäure neutralisiert und mit einigen Tropfen 0,1 *n*-Natronlauge wieder schwach alkalisch gemacht. Nach Abkühlen unter fließendem Wasser wird die Lösung quantitativ in einen 25 *ccm*-Messkolben gebracht, wobei der Mikro-Kjeldahlkolben mit Wasser nachgespült wird. Schliesslich füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, giesst alles in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben, setzt 2 *ccm* Hypobromitlösung zu und mischt durch. Dann fügt man je 2 *ccm* 20%ige Kaliumjodidlösung und 2 *n*-HCl zu und stellt für 10 Minuten unter eine braune Glasglocke. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,01 *n*-Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert. Jedesmal muss ein Blindversuch angestellt werden.

**Berechnung.** Setzt man den Titrationswert des Blindversuches =  $X$  *ccm*, den des Hauptversuchs =  $x$  *ccm*, dann wird die N-Menge in *mg*:  

$$N = 0,05 (X - x).$$

b) Manometrische Bestimmung. Reagenzien. Ausser den Reagenzien 1—7 zur jodometrischen Bestimmung ist eine alkalische Hypobromitlösung (mit etwa 0,75 *m* Br) nötig. Bei dieser Methode ist keine Standardlösung notwendig.

Die alkalische Hypobromitlösung wird durch Lösen von 0,6 *g* Brom unter Eiskühlung in 10 *ccm* *n*-Natronlauge hergestellt. Die Lösung ist, im Eisschrank aufbewahrt, sehr lange haltbar.

**Ausführung der Bestimmung.** Es wird oxydiert und neutralisiert genau wie bei der jodometrischen Bestimmung. 2—3 *ccm* der neutralen Flüssigkeit bringt man in den Hauptraum eines kegelförmigen Gefässes von 15—20 *ccm* Inhalt. In den Anhang kommen 0,2 *ccm* Hypobromitlösung. Man verbindet das Gefäss mit dem Manometer, stellt es in den Thermostat (v. 20—38° C) und schüttelt bei nach aussen offenem

Schliff, bis die Flüssigkeit mit Luft gesättigt ist. Dann schliesst man den Schliff und schüttelt etwa 15 Minuten, bis Gleichgewicht eintritt und liest die Drucksteigerung ab. Für einmalige Messung ist ein Blindversuch notwendig.

Berechnung. Bezeichnet man den im Hauptversuch erhaltenen Stickstoff mit  $X$  *ccm*, den des Blindversuchs mit  $x$  *ccm*, so ist

$$\text{Stickstoff} = 13,3 \cdot 10 (X - x).$$

Mit Hilfe dieses Verfahrens können etwa 94% des gebildeten Ammoniaks ermittelt werden. —

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im biologischen Material geschieht gewöhnlich nach Kjeldahl. Doch weiss man seit langem, dass dabei unter Umständen nicht der gesamte vorhandene Stickstoff erfasst werden kann. Mit dem gleichen Problem beschäftigten sich vor kurzem F. Serio und S. Fiandaca<sup>1)</sup>; sie kamen zu folgenden Schlussfolgerungen:

Die Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Weg zeigt in Vergleich mit der Elementaranalyse nach Dumas Abweichungen, die je nach den angewendeten Substanzen verschieden sind. Während sich Ureid-, Purin- und Guanidinstickstoff fast quantitativ bestimmen lassen, treten bei der Bestimmung des Stickstoffs, der an aromatische Pyrrol- und Pyridinringe gebunden ist, und desjenigen gewisser Aminosäuren der Fettreihe (Lysin) Differenzen von 10—27% zugunsten der Dumas-methode auf. Ganz unbestimmbar scheint der Nitroso- und Nitrostickstoff.

Bei normalem Urin tritt ein Unterschied zwischen der Bestimmung nach Dumas und nach Kjeldahl (2—6% zugunsten der ersten) auf.

Dieser Unterschied ist beim Harn von Diabetikern (15%) noch stärker ausgeprägt und wird durch die Insulintherapie beeinflusst, die ihn auf die normale Grösse zurückführt.

V. Die einfacheren *N*-haltigen Organbestandteile (*Kreatin*, *Guanin*, *Histamin*).

a) Quantitative Bestimmung des Kreatins im Muskel. Direkte Methoden zur quantitativen Bestimmung des Kreatins waren bis jetzt nicht bekannt. Das Kreatin wurde gewöhnlich indirekt, d. h. durch Überführung in Kreatinin bestimmt. Eine direkte Methode zur quantitativen Ermittlung des Kreatins gibt K. Lang<sup>2)</sup> an. Sie beruht

auf der Tatsache, dass sämtliche Stoffe mit der Atomgruppierung

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH.R} \end{array}$$

beim Erwärmen mit Diacetyl in alkalischer Lösung eine Violettfärbung geben. Da nur das Kreatin, nicht aber das Kreatinin eine freie Amino-gruppe besitzt, ermöglicht diese Reaktion eine getrennte Bestimmung dieser beiden, einander oft begleitenden Substanzen. Es erwies sich als

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschrft. **250**, 408 (1932). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. physiol. Chem. **208**, 273 (1932).

vorteilhaft, an Stelle des Diacetyls das Acetylbenzoyl anzuwenden. Die Substanz kann, wie unten angegeben, leicht hergestellt werden.

Erforderliche Lösungen. 1. Gesättigte Uranylacetatlösung. 2. Eine 1%ige alkoholische Lösung von Acetylbenzoyl, die höchstens 2 Tage alt sein darf. 3. 60%ige Kalilauge. 4. 5%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung. 5. Eine Kreatinstandardlösung, die 0,4 mg Kreatin in 1 ccm enthält.

Ausführung der Bestimmung. 1 g Muskel wird unter Zugabe von 7 ccm Wasser mit Quarzsand zerrieben, durch Zufügen von 1 ccm der Uranylacetatlösung enteiweißt und nach kurzem Stehen filtriert. 1 ccm des Filtrats wird mit 1 ccm 60%iger Kalilauge und 0,2 ccm der Acetylbenzoyllösung versetzt. Desgleichen 1 ccm der Kreatinstandardlösung. Dann stellt man die Gläser für 30 Minuten in ein kochendes Wasserbad. Darauf wird durch Einstellen in Eiswasser abgekühlt und sofort 1 ccm der Hydroxylaminlösung zugesetzt. Man füllt in einem Messkolben mit Wasser auf 10 ccm auf. Innerhalb von 30 Minuten wird colorimetriert oder photometriert. Beim Gebrauch des Stufenphotometers<sup>1)</sup> wird das Filter S 57 vorgesetzt. Die Berechnung erfolgt nach dem üblichen Prinzip der Colorimetrie.

Darstellung des Acetylbenzoyls<sup>2)</sup>. Man löst 4,6 g Natrium in 92 g absolutem Alkohol, setzt 23,4 g Amylnitrit zu und tropft unter Kühlung langsam 26,8 g käufliches Äthylphenylketon zu. Dieses Gemisch lässt man 2 Tage stehen, versetzt dann mit 500 ccm Wasser und äthert aus. Aus der wässrigen Phase fällt man durch Einleiten von CO<sub>2</sub> das gebildete Isonitrosopropiophenon aus. Die Isonitrosoverbindung wird abgesaugt und ohne jede weitere Reinigung in einen Destillierkolben übergeführt, mit der 30fachen Menge 5%iger Schwefelsäure übergossen und destilliert. Man destilliert unter häufigem Ersatz des verdampften Wassers so lange, bis keine gelben Öltropfen mehr übergehen, äthert das Destillat aus, trocknet den Äther über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und verjagt ihn. Das erhaltene Acetylbenzoyl wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedepunkt 123°. Die Ausbeute an gereinigter Substanz beträgt 40—50% des angewendeten Äthylphenylketons.

Die quantitative Bestimmung des Arginins in Eiweißkörpern beruht auf dem gleichen Prinzip. Erforderliche Lösungen: Ausser den bei Bestimmung des Kreatins angegebenen sind noch folgende Reagenzien notwendig: 1. 20%ige Salzsäure. 2. Eine Argininstandardlösung, welche in 1 ccm 1,41 mg Argininnitrat (= 1,0 mg Arginin) enthält. 3. Gereinigter Kaolin. Käuflicher Kaolin wird 24 Stunden im Soxhletapparat mit Alkohol extrahiert und bei 110° getrocknet.

Ausführung der Bestimmung. 200 mg Eiweiß werden 20 Stunden hindurch mit 4 ccm 20%iger Salzsäure am Rückfluss gekocht. Die Flüssigkeit wird erkalten gelassen, in einen kleinen Messkolben übergespült und

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrift. **91**, 195 (1933). — <sup>2)</sup> O. Manasse, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2176 (1888); H. Müller und H. v. Pechmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 2127 (1889).

mit Wasser auf 5 *ccm* aufgefüllt. Dann führt man das Hydrolysengemisch in ein Zentrifugenglas über, gibt eine Spatelspitze Kaolin hinzu, schüttelt gut durch, lässt 5—10 Minuten stehen und zentrifugiert ab. Je 1 *ccm* des klaren Zentrifugats wird mit 1 *ccm* der 60%igen Kalilauge und 0.2 *ccm* der Acetylbenzoyllösung versetzt. Die gleichen Zusätze macht man zu 1 *ccm* der Argininstandardlösung. Dann kommen die Gläser für 15 Minuten in ein kochendes Wasserbad. Nach sofortigem Abkühlen versetzt man mit Hydroxylamin und füllt in einem 10 *ccm*-Messkolben bis zur Marke auf. Innerhalb von 30 Minuten wird colorimetriert oder photometriert. Beim Arbeiten mit dem Stufenphotometer verwendet man das Filter S 53.

Infolge der Nebenfärbung in der zu untersuchenden Lösung muss diese Störung herauskompensiert werden. Beim Arbeiten mit dem Colorimeter wird so kompensiert, dass man beim Auffüllen der gefärbten Standardlösung auf 10 *ccm* 1 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzugibt. Beim Arbeiten mit dem Stufenphotometer wird zur Compensation eine Flüssigkeit benutzt, die aus 1 *ccm* des Hydrolysengemisches, 1 *ccm* 60%iger Kalilauge und 8 *ccm* Wasser besteht.

b) Quantitative Bestimmung des Guanins im tierischen Gewebe. Durch die Aufklärung der Rolle der Adenylsäure bei der Muskeltätigkeit hat die Erforschung des Nucleinstoffwechsels erhöhtes Interesse gewonnen. Die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden reichen leider noch nicht aus, um einen tieferen Einblick in den Mechanismus des Nucleinsäureabbaues zu ermöglichen. Zwar lassen sich die beiden wichtigsten Endprodukte des Nucleinsäurestoffwechsels, die Harnsäure und das Allantoin, quantitativ erfassen, aber die nähere Analyse ergibt, dass die erste Zerlegung der Nucleinsäuren zu einigen wichtigen Zwischenstufen führt, die erst nachträglich als Oxypurine erscheinen. Diese Zwischenstufen scheinen vorwiegend an die Aminopurine, und zwar an zwei derselben, Guanin und Adenin, geknüpft zu sein. Eine leicht durchführbare Trennung dieser beiden Purine auf rein chemischem Weg ist noch nicht möglich, dagegen gestattet die physiologisch-chemische Methodik eine gesonderte Ermittlung derselben. Das Prinzip des Verfahrens beruht auf der Tatsache, dass die tierische Leber ein Ferment besitzt („Guanase“), welches das Guanin, nicht aber Adenin unter Ammoniakabspaltung zerlegt. Demgemäß zerfällt die ganze Arbeitsweise in drei Abschnitte: 1. Gewinnung der Guanase. 2. Hydrolyse des Nucleinsäuremoleküls zwecks Freilegung des Guanins. 3. Quantitative Bestimmung des durch die Guanase freigemachten Ammoniaks.

Darstellung der Fermentlösung [„Guanase“<sup>1)</sup>]. Eine Kaninchenleber wird durch die Fleischmühle getrieben und mit der dem 2fachen ihres Gewichtes entsprechenden Glycerinmenge 1 Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt. Man verdünnt die Suspension mit etwa dem gleichen Volumen Wasser, setzt Kieselgur zu (1 Teil Kieselgur auf 3 Teile Organgewicht) und saugt über einer grossen Nutsche ab. Dieser Roh-

<sup>1)</sup> G. Schmidt, Ztschrft. f. physiol. Chem. **208**, 185, 225 (1932).



extrakt kann mindestens 14 Tage im Eisschrank aufbewahrt werden. Zur Guaninbestimmung werden 20 *ccm* des Rohextraktes mit Wasser auf das 5fache verdünnt und mit 10 *ccm* einer Suspension von  $\gamma$ -Ton-erde nach R. Willstätter, H. Kraut und O. Erbacher<sup>1)</sup> tropfenweise versetzt. Der von der Restlösung abzentrifugierte Niederschlag wird einmal durch Verrühren mit Wasser im Zentrifugenglas gewaschen, dann mit 10 *ccm* 0,22 n-Natriumphosphatlösung angerieben. Die Suspension lässt man unter häufigem Umschütteln 30 Minuten stehen und zentrifugiert dann das Adsorbat ab. Das Zentrifugat wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und als Reagens zur Guaninbestimmung benutzt.

Vorbehandlung des Gewebes. Das in flüssiger Luft zerkleinerte Material (etwa 1 g, bei guaninreichen Organen 0,5 g) wird in vorher gewogene, 10 *ccm* 2%ige Schwefelsäure enthaltende Erlenmeyerkölbchen von 100 *ccm* Inhalt gebracht. Nach dem Zurückwägen wird der Inhalt jedes Gefässes mit Hilfe von etwa 20 *ccm* 2%iger Schwefelsäure quantitativ in ein Kjeldahlkölbchen von 100 *ccm* Inhalt übergespült und der Flüssigkeitsspiegel markiert. Dann wird am Rückflusskühler, der mit dem Kjeldahlkolben durch einen Glasschliff verbunden ist, auf einem Asbestdrahtnetz nach Zufügen einer Glasperle und einiger Tropfen Octylalkohol 4 Stunden, vom Beginn des Siedens gerechnet, gekocht.

Nach der Hydrolyse muss das dabei entstandene Ammoniak entfernt werden. Man spült den Inhalt des Kjeldahlkölbchens in einen langhalsigen, 500 *ccm* fassenden Rundkolben aus Jenaer Glas quantitativ über und alkalisiert tropfenweise mit 33%iger Natronlauge (mit etwa 30 Tropfen), bis ein Tropfen der Lösung beim Tüpfeln gegen eine Alizarin-gelblösung gerade eine bräunliche Färbung annimmt. Zum Tüpfeln fügt man auf einer weissen Porzellanplatte einen kleinen Tropfen Indikatorlösung zu einem grossen Tropfen der Untersuchungsflüssigkeit. Man destilliert nun 20 Minuten im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 35°, wobei 5 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure als Vorlage dienen. Durch die vom Ammoniak befreite Destillationsflüssigkeit wird nach Zusatz von etwas Octylalkohol über Nacht unter Vorschaltung einer Waschflasche mit Natronlauge und einer zweiten mit verdünnter Schwefelsäure ein kräftiger Luftstrom getrieben. Am nächsten Morgen werden nach Kontrolle der Acidität durch Tüpfeln gegen Alizarin-gelb nochmals die etwa noch vorhandenen Ammoniakspuren in der beschriebenen Weise im Vakuum ausgetrieben. Die Suspension wird dann 3 Stunden lang im Wasserbad bei 37° gehalten (Vorperiode), hiernach wiederum der Vakuumdestillation unterworfen. Wenn nicht mehr als 0,2—0,02—0,03 *mg* Ammoniak übergehen, ist die Lösung nach Abstumpfung auf  $p_H = 8,8$  zur Digestion mit dem Ferment bereit (Hauptprobe). Man setzt 5 *ccm* der Fermentlösung zu der Suspension und lässt sie im Wasserbad von 40° C 3 Stunden lang einwirken. Nun alkalisiert man und bestimmt durch Vakuumdestillation das unter der Einwirkung des Ferments gebildete Ammoniak. Den Ammoniakgehalt der Fermentlösung

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 58, 2448 (1925).

stellt man in einem besonderen Kontrollansatz fest, indem man 5 *ccm* der Enzymlösung mit 2 *ccm* einer gesättigten Natriumphosphatlösung und 20 *ccm* Wasser 3 Stunden lang im Wasserbad von 40° C behandelt und der Vakuumdestillation unterwirft.

Die aus Guanin gebildete Ammoniakmenge erhält man, indem man von der in der Hauptperiode entstandenen Menge die in der Vorperiode gebildeten sowie die in der Fermentlösung enthaltenen Ammoniakmengen abzieht. 1 *ccm* 0.005 n-Natronlauge entspricht 0,7554 *mg* Guanin.

Die Aktivität der Lösung wird folgendermaßen kontrolliert: 44 *mg* Guanin werden durch Erwärmen in 10 *ccm* 5%iger Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird auf 50 *ccm* aufgefüllt. Für die Prüfung der Fermentaktivität neutralisiert man 5 *ccm* dieser Lösung mit 33%iger Natronlauge (es genügt der Zusatz eines Tropfens), versetzt mit 2 *ccm* gesättigter Natriumphosphatlösung und 20 *ccm* Wasser.

Die Fermentlösung ist brauchbar, wenn innerhalb von 3 Stunden quantitative Desaminierung der Testlösung erfolgt. —

Zu den vielseitigen physiologischen Wirkungen des Histamins gehört auch eine Anregung der Magensekretion, doch ist es bis zuletzt nicht möglich gewesen, das Histamin als Magenbestandteil nachzuweisen. Dies ist vor kurzem geglückt, sodass nun das Histamin als das Hormon der Magenabsonderung bezeichnet werden kann.

c) Isolierung des Histamins aus der Magenschleimhaut<sup>1)</sup>. Die gewaschene Pylorusschleimhaut des Schweines wird innerhalb der ersten halben Stunde nach der Schlachtung in 80% igen Alkohol gebracht, der 1% Schwefelsäure enthält. Man lässt die Mischung über Nacht stehen, hebert die Alkoholschicht ab und übergiesst den Brei nochmals mit angesäuertem Alkohol. Insgesamt wird die Magenschleimhaut dreimal mit 80%igem Alkohol und 1%iger Schwefelsäure ausgezogen. Die vereinigten alkoholischen Extrakte werden mit aktivierter Kohle geschüttelt. Die Kohle nimmt die Farbstoffe und die suspendierten Partikel auf, lässt aber das Histamin unberührt. Die Kohle wird abfiltriert und die klare Lösung mit Lloyds Reagens (Aluminiumhydro-silicat, Lilly) versetzt. Auf 100 *ccm* Alkohol kommt 1 *g* Reagens. Nach kräftigem Schütteln lässt man das Lloyd-Reagens sich absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird abgehebert und weggegossen. Das Aluminiumhydro-silicat wird nun an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und mit 1%iger wässriger Schwefelsäurelösung ausgewaschen. Darauf wird der Rückstand mit 3%igem wässrigen Ammoniak bei Zimmertemperatur extrahiert. Der Auszug wird abfiltriert, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit NaOH ganz schwach alkalisch gemacht und mit der 1½fachen Gewichtsmenge von wasserfreiem Na-Carbonat vermennt. Beim Stehenlassen über Nacht erhält man eine feste Kruste, die dann gepulvert und mehrfach mit Chloroform ausgezogen wird. Die Behandlung mit Chloroform wird solange fortgesetzt, bis eine Probe des Extraktes keine Reaktion mit

<sup>1)</sup> J. Sacks, A. C. Jvy, J. P. Burgess und J. E. Vandolah, Americ. Journ. Physiol. 101, 331 (1932).

Paulys Reagens (Diazobenzolsulfosäure) mehr gibt. Die vereinigten und filtrierten Auszüge werden mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wird filtriert und zwecks Beseitigung des Chloroforms und der flüchtigen Basen aufgekocht. Nach Abkühlung setzt man ganz wenig Salpetersäure bis zur eben sauren Reaktion zu und gibt tropfenweise Silbernitratlösung zu, bis keine Fällung mehr entsteht. Darauf versetzt man noch mit wenigen Tropfen Silbernitratlösung, lässt absitzen, zentrifugiert und beseitigt den Niederschlag. Die Mutterlauge wird mit einer schwachen Lösung von Bariumhydroxyd neutralisiert, worauf gewöhnlich eine flockige Ausscheidung einer dunklen braunen Masse erfolgt, die durch Zentrifugieren entfernt wird. Darauf wird die Lösung mit einem Überschuss von Bariumhydroxyd versetzt. Das Histamin wird dabei als Silbersalz niedergeschlagen. Dasselbe wird zwecks Beseitigung des Bariumhydroxyds in Wasser suspendiert und solange damit behandelt, bis jede Spur von Barium entfernt ist. Zum so gereinigten Histaminsilbersalz wird verd. Salzsäure zugesetzt, worauf das Histaminchlorid in Lösung geht. Das Silberchlorid wird abzentrifugiert und die histaminhaltige Lösung auf ein geringes Volumen gebracht. Über Nacht erscheinen zarte Krystalle, die in der 20fachen Menge von 95%igem Alkohol gelöst werden. Die Lösung wird dann tropfenweise mit konz. Schwefelsäure bis zur maximalen Ausfällung des Histamins versetzt. Die sich abscheidenden Nadeln von Histaminsulfat werden mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Dipikrat des so gewonnenen Histamins schmilzt bei 230—232° C.

I. Abelin.

### Druckfehlerberichtigung.

Im Heft 7/8 des Bandes 92 muss es auf S. 278, Zeile 2 von oben heissen: „Natriumdiäthylthiocarbamat“ statt „Natriumdiäthylthiocarbonat“.

# Beitrag zur Kenntnis der gespritzten Traubenmoste.

Von

H. Jahr.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamtes.

[Eingegangen am 14. März 1933.]

## I. Ziel der Arbeit.

Die Frage der analytischen Erkennbarkeit gespritzter Traubenmoste gegenüber der von Süssweinen, die ganz oder teilweise durch alkoholische Gärung des Traubensaftes, häufig auch unter Zusatz von Weindestillat, Alkohol, eingedicktem Traubenmost u. dergl. mehr hergestellt sind, hat neuerdings an Bedeutung gewonnen, nachdem in Art. 8 Abs. 2 unter c der Verordnung vom 16. Juli 1932<sup>1)</sup> zur Ausführung des Weingesetzes vom 25. Juli 1930<sup>2)</sup> festgesetzt worden ist, dass Traubenmost, der einen Zusatz von Alkohol erhalten hat, vom Verkehr im Deutschen Reich ausgeschlossen ist, sofern nicht das Erzeugnis aus Muskatellertrauben oder ähnlichen frischen Bukettrauben hergestellt ist, die Art des Dessertweins aufweist und in 1 l mindestens 200 g natürlichen Zucker enthält.

Es erschien daher von wissenschaftlichem Interesse, erneut zu prüfen, ob die Möglichkeit einer Erkennbarkeit gespritzter Traubenmoste gegeben ist. Um in dieser Hinsicht zu einwandfreien Ergebnissen zu gelangen, wurden im Gegensatz zu anderen Autoren nicht fertige gespritzte Traubenmoste aus dem Ausland bezogen und untersucht, sondern die letzteren wurden aus Trauben durch Zugabe von Sprit selbst bereitet. Bei dieser Arbeitsweise war es zunächst ausgeschlossen, dass gespritzte Traubenmoste untersucht wurden, die überhaupt nicht in die Gruppe dieser Erzeugnisse gehörten. Ausserdem war es möglich, die Versuchsbedingungen dauernd in der Hand zu behalten. Allgemein sollte der Versuch auch klären, welchen Einfluss steigende Zusätze von Alkohol auf die Zusammensetzung des Traubenmostes ausüben.

## II. Versuche.

Für die Versuche wurden 74 kg Trauben<sup>3)</sup> gekeltert. Der daraus hergestellte Traubenmost (53,5 l) zeigte 78° Öchsle. Er wurde wie folgt, weiter verarbeitet:

<sup>1)</sup> Reichsgesetzbl. I, S. 358 (1932).

<sup>2)</sup> Dasselbst I, S. 356 (1930).

<sup>3)</sup> Speisetrauben aus der Berliner Zentralmarkthalle, von denen die eine Hälfte aus oberitalienischen mit „Goldwein“ bezeichneten Trauben, die andere Hälfte aus Trauben einer dünnchaligeren Art -- angeblich französischen Ursprungs -- bestand.



1. Ein Teil des trüben, von groben Bestandteilen freien Traubenmostes wurde teils durch Versetzen mit Senföl, teils durch Pasteurisieren ( $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $80^{\circ}$ ), das nach einigen Tagen wiederholt wurde, haltbar gemacht (Probe Nr. 1). Fast ausschliesslich wurden später nur die mit Senföl versetzten Anteile untersucht, da zu dem Zeitpunkt der Untersuchung der grösste Teil der pasteurisierten Anteile nicht mehr ganz einwandfrei erschien.

2. Durch Zugabe von absolutem Alkohol (99,25 Gew.-%) wurden 7 Proben gespritzten Traubenmostes (Nr. 2—8) mit steigenden Alkoholgehalten hergestellt. Die Probe (Nr. 2) mit dem niedrigsten Alkoholgehalt (80 g/l) wurde, nachdem sich in einer grossen Flasche die Hauptmenge des Trubes abgesetzt hatte, auf Flaschen gefüllt und gleichfalls pasteurisiert. Vor Beginn der Untersuchung wurde bei dieser Probe die Flüssigkeit aus den einzelnen Flaschen vorsichtig vom Trub abgehebert.

Die anderen gespritzten Proben (Nr. 3—8) wurden unter gelegentlichem Abstechen vom Trub in grossen Glasflaschen aufbewahrt, bis sie sich (etwa nach einem Jahre) von selbst geklärt hatten.

3. Zwei weitere Proben (Nr. 9 und 10) wurden dadurch gewonnen, dass sie bis auf etwa 40, bezw. 50 g/l Alkohol vergoren und dann auf 120, bezw. 150 g/l aufgespritzt wurden, sodass keine weitere Gärung erfolgte.

4. Der schliesslich noch verbleibende Rest wurde mit Reinzuchthefer vollständig vergoren (Nr. 11) und, nachdem er sich geklärt hatte, auf Flaschen gefüllt. Das genaue Mischungsverhältnis von Traubenmost, bezw. angegorenem Traubenmost und Alkohol geht im einzelnen aus der Übersicht 1<sup>1)</sup> hervor.

Während der Untersuchung, die sich über einen grösseren Zeitraum erstreckte, trübten sich sämtliche Proben mit Ausnahme der vergorenen (Nr. 11) abermals. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden sie jedoch trotz dieser Trübungen nach jeweiligem kräftigen Durchmischen ohne vorhergehende Filtration weiter verarbeitet. Aus der Traubenmostprobe Nr. 1 wurde natürlich kein Teil des Niederschlages entfernt. Sie kam nach möglichst gleichmässiger Verteilung des vorhandenen Satzes zur Verarbeitung, ohne dass bei Doppelbestimmungen grössere als die sonst infolge von unvermeidbaren Versuchsfehlern sich ergebenden Unterschiede beobachtet werden konnten.

Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Bestimmungen: Spezifisches Gewicht, Alkohol, Extrakt, zuckerfreies Extrakt, Asche, Alkalität der Asche, Phosphorsäure (Phosphatrest), titrierbare Säuren (Gesamtsäure), flüchtige Säuren, titrierbare nichtflüchtige Säuren, Weinsäure, Milchsäure<sup>2)</sup>, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Glycerin, Zucker und

<sup>1)</sup> Die Übersichten befinden sich am Schluss der Arbeit S. 93 bis 97.

<sup>2)</sup> Nur bei einzelnen Proben.

Verhältnis der Zuckerarten (Glucose und Fructose), Polarisation, Stickstoff und Gerb- und Farbstoff<sup>1)</sup>.

Die Bestimmungen wurden gemäß den Vorschriften der amtlichen Anweisung [1]<sup>2)</sup> vorgenommen, lediglich für die Bestimmung der Milchsäure wurde das Verfahren von P. Berg und G. Schulze [2] angewendet, weil in der amtlichen Anweisung [1] kein bei Anwesenheit von Zucker hierfür anwendbares Verfahren enthalten ist. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in der Übersicht 2 (S. 94/95) zusammengestellt.

### III. Die analytische Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und mittels Gärung hergestellten Süssweinen.

W. I. Baragiola und Ch. Godet [3] haben in der Arbeit: „Die analytische Unterscheidung von vergorenen Süssweinen und Mistellen“, die wichtigsten bis dahin für diesen Zweck vorgeschlagenen Unterscheidungsmerkmale zusammengestellt. Es sind dies: 1. Ätherlösliche Säuren, 2. Bernsteinsäure, 3. Milchsäure, 4. Ammoniak (Ammoniakstickstoff), 5. Verhältnis von Fructose und Glucose, 6. Glycerin und 7. flüchtige Säuren. Neuerdings wurde noch vorgeschlagen: 8. 2-3-Butylenglykol.

Diese Unterscheidungsmerkmale sollen im folgenden nacheinander erörtert werden.

1. Ätherlösliche Säuren. Auf die von dem französischen Forscher Ch. Blarez (vergl. Baragiola und Godet [3]) vorgeschlagene Bestimmung der ätherlöslichen Säuren wurde bei den Untersuchungen verzichtet, da ihre Anwendung jeder einwandfreien wissenschaftlichen Grundlage entbehrt. Neben der ätherlöslichsten Säure, der Bernsteinsäure, gehen bei diesem Verfahren auch flüchtige Säuren, Milchsäure und Äpfelsäure, mehr oder weniger in den Ätherauszug über, sodass bei dem stark wechselnden Gehalt der Weine an diesen Säuren ein eindeutiges Ergebnis nicht zu erwarten ist. Baragiola und Godet [3] konnten demnach auch feststellen, dass die Bestimmung der ätherlöslichen Säuren als Unterscheidungsmerkmal ungeeignet ist.

2. Bernsteinsäure. Die Bernsteinsäure entsteht bei der Gärung wahrscheinlich aus Glutaminsäure (vergl. z. B. C. von der Heide [4a]) als Nebenerzeugnis in wechselnden Mengen und erscheint daher als Unterscheidungsmerkmal für gespritzte Traubenmoste und eigentliche Süssweine durchaus geeignet. Tatsächlich ergab die Untersuchung bei den mit Hilfe von Gärung hergestellten Proben (Nr. 9—11) mehrfach grössere Mengen an Bernsteinsäure als bei den ohne Gärung erhaltenen Proben (Nr. 2—8). Leider sind einfache und dabei ausreichend genaue Verfahren zu ihrer Bestimmung bisher nicht bekannt. Das Verfahren

<sup>1)</sup> Nur bei einzelnen Proben.

<sup>2)</sup> Die in eckigen Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf das Schrifttum am Schluss der Arbeit, S. 98.

der amtlichen Anweisung [1] ist sehr umständlich und zeitraubend und bereitet anscheinend bisweilen besondere Schwierigkeiten, die Baragiola und Godet [3] veranlassten, von dieser Bestimmung abzusehen.

Baragiola und Godet [3] weisen in diesem Zusammenhang auch darauf hin, dass nach Untersuchungen von H. Becker [5] Äpfelweine keine grösseren Mengen an Bernsteinsäure enthalten, sodass nicht feststehe, dass jede Gärung unter Bildung dieser Säure verlaufe.

Der Fall einer Vergärung von Traubenmosten ohne gleichzeitige Bildung von Bernsteinsäure scheint bisher jedoch noch nicht beobachtet worden zu sein. Mit Rücksicht auf die (allerdings verbotene) Verwendung von Gärsalzen dürfte aber der Hinweis angebracht sein, dass Hefen, denen Ammoniumsalze zur Verfügung stehen, viel weniger Bernsteinsäure erzeugen, als wenn sie allein auf Glutaminsäure angewiesen sind (vergl. C. von der Heide [4a]).

Demnach wäre es denkbar, dass es mittels Gärung hergestellte Süssweine gibt, die sich durch einen besonders niedrigen Gehalt an Bernsteinsäure auszeichnen. Da uns jede Kenntnis über den Gehalt der Süssweine an Bernsteinsäure auf Grund einwandfreier Bestimmungen fehlt, wird man vorläufig nur behaupten können, dass bei Vorhandensein grösserer Mengen eine Gärung erfolgt sein wird.

3. Milchsäure. Die Milchsäure ist anscheinend von Baragiola und Godet [3] selbst erstmalig als Unterscheidungsmerkmal für gespritzte Traubenmoste und Süssweine vorgeschlagen worden. Der bei der Ausarbeitung seiner Leitsätze für die Begutachtung der Dessertweine erfolgte Hinweis von L. Grünhut [6] auf die Milchsäure, den Baragiola und Godet [3] in diesem Zusammenhang erwähnen, hatte lediglich den Zweck, statistische Unterlagen für die Beurteilung der Süssweine überhaupt zu erhalten.

Baragiola und Godet [3] gehen von der Erkenntnis aus, dass frischer Traubenmost und frisch vergorene Weine keine Milchsäure enthalten und erst durch den Vorgang des biologischen Säureabbaues die Milchsäure in den Weinen bei der Lagerung aus Äpfelsäure gebildet wird. Mistellen müssten somit frei von Milchsäure sein.

Dagegen ist jedoch zu bedenken, dass bei der Herstellung von Süssweinen oft schon den nicht völlig vergorenen Traubenmosten oder den Jungweinen bedeutende Mengen Alkohol zugesetzt werden, wie z. B. bei der Bereitung von Malaga, Sherry, Portwein, Marsala usw. (vergl. Streil und Walter [7], A. Günther [8], W. F. Hesselink [9] u. a.) und infolgedessen überhaupt nur in gewissen Fällen die Voraussetzung zutrifft.

Bei ihren Untersuchungen konnten Baragiola und Godet [3] feststellen, dass eine grössere Anzahl der untersuchten Proben erhebliche Mengen an Milchsäure enthält. Sie vertreten daher die Ansicht, dass des öfteren Traubenmoste zur Verwendung kommen, die, bevor eine

alkoholische Gärung eingetreten ist, bereits milchsäurestichig geworden sind (Abbau des Zuckers zu Milchsäure). Wenn auch nicht bestritten werden soll, dass dies ausnahmsweise der Fall sein kann, so dürfte doch die Vermutung wahrscheinlicher sein, dass das von ihnen angewendete, nicht näher bezeichnete Verfahren unzuverlässige Werte lieferte, weil die Bestimmung der Milchsäure in Gegenwart grösserer Zuckermengen auf Schwierigkeiten stösst. Aus diesem Grunde wird die Anwendung des in der amtlichen Anweisung [1] enthaltenen Verfahrens ausdrücklich auf trockne Weine beschränkt. Auch das bei der vorliegenden Untersuchung angewendete, von Berg und Schulze [2] vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Milchsäure im Wein bei Gegenwart von Zucker ergab bei einer Probe (Nr. 7), bei der wegen ihres hohen Alkoholgehaltes und der sonstigen analytischen Werte ein biologischer Säureabbau als ausgeschlossen anzusehen ist, im Mittel über 1 g/l Milchsäure. Daher wurde auch auf eine eingehende Berücksichtigung der Milchsäure im weiteren Verlauf der Untersuchung verzichtet.

4. Ammoniakstickstoff (flüchtiger basischer Stickstoff). Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs als Unterscheidungsmerkmal von gespriteten Traubenmosten und Süssweinen haben A. Gautier und G. Halphen (vergl. Baragiola und Godet [3]) vorgeschlagen. Der Gehalt an Ammoniakstickstoff ist jedoch sowohl in Traubenmosten als auch in Weinen stark schwankend. So wurden z. B. folgende Gehalte an Ammoniakstickstoff festgestellt:

in 9 frischen Traubenmosten 0,053—0,11 g/l (C. Amthor [10]);

in 8 entkeimten Traubensäften 0,008—0,087 g/l (Baragiola und Godet [11]);

in 107 Weinen verschiedener Herkunft 0,003—0,200 g/l (Baragiola und Godet [11]) und

in 497 Weinen aus preussischen Weinbaugebieten von unter 0,029 bis 0,380 g/l (C. von der Heide [12]).

Diese Zahlen zeigen, dass eine Bestimmung des Gehaltes an Ammoniakstickstoff nicht für eine Unterscheidung von Mistellen und Süssweinen geeignet sein kann. Sie wurde daher bei der vorliegenden Untersuchung unterlassen.

5. Verhältnis von Fructose und Glucose. Das Heranziehen des Verhältnisses von Fructose und Glucose als Unterscheidungsmerkmal von gespriteten Traubenmosten und mittels Gärung hergestellten Süssweinen beruht auf der Beobachtung, dass in der reifen Traube beide Zuckerarten in annähernd gleichen Teilen vorliegen, während bei der Gärung durch die Hefe Glucose in stärkerem Maß angegriffen wird als Fructose, sodass dann ein Fructoseüberschuss vorhanden ist.

M. Barth [13] konnte zwar zeigen, dass der Gehalt an Fructose bei der Reifung der Trauben stets zunimmt, sodass schliesslich, wie auch



bei dem hier verwendeten Traubenmost, die Fructose in dem Saft sehr reifer Trauben etwas überwiegen kann, jedoch sind die daraus sich ergebenden Unterschiede anscheinend nicht sehr gross. So gibt J. König [14] als grösste beobachtete Verschiebung des Verhältnisses (in Hundertteile des Gesamtzuckers umgerechnet) 48,3 und 52,8% Fructose an.

Deshalb hat sich auch dieses Unterscheidungsmerkmal nach L. Grünhut (vergl. Baragiola und Godet [3]) bei Hunderten von Dessertweinanalysen bewährt, ebenso wie bei den zahlreichen Untersuchungen von A. Kickton und Mitarbeitern [15a—f]. Die hier vorgenommenen Versuche zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den unvergorenen Proben (Nr. 2—8) und den angegorenen Proben (Nr. 9 und 10). Weshalb Baragiola und Godet [3] glaubten, dass diese Bestimmung bei ihnen versagte, soll später gezeigt werden.

Sofern das Verhältnis von Fructose und Glucose aus der Reduktionswirkung gegen Fehlingsche Lösung und der Polarisierung wie bei dem Verfahren der amtlichen Anweisung [1] berechnet wird, ist bei hieraus sich ergebenden Schlussfolgerungen jedoch zu berücksichtigen, dass Erzeugnisse, bei deren Herstellung eingekochte Traubenmoste (Calabres, Arrope, Sifone usw.) verwendet wurden, nicht mehr ein annäherndes Invertzuckerverhältnis zu zeigen brauchen, sondern einen erheblichen Überschuss an Glucose aufweisen können (Kickton und Mitarbeiter [15b—e]).

6. Glycerin. Das Glycerin entsteht, wie schon L. Pasteur [16] feststellen konnte, in etwas wechselnden Mengen regelmäßig bei der alkoholischen Gärung. Seine Bestimmung erscheint daher für eine Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und Süssweinen geeignet. Sich ergebende Schwierigkeiten könnten höchstens auf analytischem Gebiet gesucht werden.

Von den beiden bekanntesten und auch in der amtlichen Anweisung [1] enthaltenen Verfahren zur Bestimmung des Glycerins erhält man mit dem sogenannten Kalkverfahren in zuckerreichen Weinen, wie auch im Laboratorium des Reichsgesundheitsamtes festgestellt werden konnte, unsichere Werte. Insbesondere werden bei Abwesenheit von Glycerin nennenswerte Mengen vorgetäuscht.

Das sonst zuverlässige sogenannte Jodidverfahren (vergl. W. Seifert und R. Reisch [17], J. Schindler und H. Svoboda [18] und Baragiola und Godet [3]) versagt allerdings bei Anwesenheit grösserer Mengen Mannit. Wenn auch die Gefahr, dass Mannitgärung eintritt, in den südlichen Ländern grösser ist als bei uns, so dürfte sie doch auf Ausnahmefälle beschränkt sein. Im übrigen besteht auch die Möglichkeit, grössere Mengen Mannit im Weine nachzuweisen. Es erscheint überdies nicht ausgeschlossen, dass dieser Nachweis sich auf Grund der neuerdings

bei dem Sorbitverfahren gewonnenen Erkenntnisse im Bedarfsfalle verbessern liesse.

Die Bestimmung des Glycerins nach dem Jodidverfahren kann somit als ein in den meisten Fällen geeignetes Unterscheidungsmerkmal für gespritzte Traubenmoste und mittels Gärung hergestellte Süssweine betrachtet werden. Worauf es wahrscheinlich beruht, dass Baragiola und Godet [3] der Glycerinbestimmung jeden Wert absprachen, wird weiter unten erörtert werden.

7. Flüchtige Säuren. Die Bestimmung der flüchtigen Säuren als Unterscheidungsmerkmal für Mistellen und Süssweine ist ebenfalls von Gautier und Halphen (vergl. Baragiola und Godet [3]) vorgeschlagen worden. Wenn auch im allgemeinen die Essigsäure erst bei der alkoholischen Gärung stark vermehrt wird, so ist doch die Möglichkeit gegeben, dass unter hierfür günstigen Umständen bereits Traubenmoste beträchtliche Mengen an Essigsäure enthalten können, zumal Essigsäurebakterien schon auf der Traube vorkommen. Nach C. von der Heide [4b] können bei günstiger Witterung auch bei uns Trester während des Kelterns schon innerhalb weniger Stunden essigstichig werden. Um so öfter dürfte dies in den wärmeren Ländern der Fall sein.

In der Regel wird man allerdings erwarten können, dass die gespritzten Traubenmoste sich durch verhältnismäßig niedrige Gehalte an flüchtigen Säuren auszeichnen und dass sich unter ihnen auch immer eine Anzahl Proben finden wird, die so wenig flüchtige Säuren aufweisen, wie dies bei den mittels Gärung hergestellten Süssweinen überhaupt nicht der Fall ist. Leider sind Mitteilungen, die sich als Beleg hierfür eignen würden, im Schrifttum äusserst selten vorhanden. W. Fresenius [19] konnte z. B. in 5 Samosweinen, die im allgemeinen ebenfalls (in diesem Fall auch nach den für Glycerin und Fructose-Glucoseverhältnis festgestellten Werten) als Mistellen anzusprechen sind (vergl. Kickton und Berg [15f]), folgende Gehalte g/l an flüchtigen Säuren feststellen (die besonders niedrigen Werte sind unterstrichen): 0,44; 1,22; 0,92; 0,77 und 0,54. Auch H. Boßelmann konnte in 3 Samosweinen mit niedrigem Glyceringehalt (nach dem Jodidverfahren bis 3,0 g/l) bei einer im Reichsgesundheitsamt vorgenommenen (nicht veröffentlichten) Untersuchung 0,2; 0,2 und 1,2 g/l flüchtige Säuren feststellen. Als weiterer Beleg können die von Baragiola und Godet [3] untersuchten Mistellen dienen, von denen noch später die Rede sein wird.

Ein sicheres Unterscheidungsmerkmal für Mistellen und Süssweine ist der Gehalt an flüchtigen Säuren nicht, immerhin dürfte ein besonders niedriger Gehalt zu der Vermutung berechtigen, dass ein gespritzter Traubenmost vorliegt.

8. 2-3-Butylenglykol. J. Pritzker und R. Jungkuntz [20] haben erstmalig einwandfrei bewiesen, dass 2-3-Butylenglykol im Wein

vorkommt. Sie geben auch an, wie der Nachweis desselben im Wein zu führen ist und sprechen die Hoffnung aus, dass mit Hilfe des 2-3-Butylenglykols eine Unterscheidung von Mistellen und Süssweinen vielleicht möglich sei. Der Nachweis allein genügt jedoch nicht, weil durch ihn grobe Irrtümer im Hinblick auf Erzeugnisse möglich wären, die nur eine geringe unbeabsichtigte Gärung erfahren haben. Ein Mikroverfahren zur Bestimmung des 2-3-Butylenglykols teilt Th. von Fellenberg [21] mit, ohne jedoch Näheres über die Genauigkeit des Verfahrens anzugeben, oder Beleganalysen anzuführen. Auch ist nichts Genaueres bekannt, in welchen Mengen etwa 2-3-Butylenglykol in Weinen vorkommen kann. Aus diesem Grunde wurde bei den oben beschriebenen Versuchen von einer Bestimmung des 2-3-Butylenglykols abgesehen, zumal beim Erscheinen der Arbeit von Th. von Fellenberg [21] die Bestimmungen im wesentlichen abgeschlossen waren.

Die Frage, ob das 2-3-Butylenglykol zur Unterscheidung von Mistellen und Süssweinen geeignet ist, lässt sich gegenwärtig nicht mit Sicherheit beantworten.

Zusammenfassend kann nach den obigen Ausführungen folgendes gesagt werden:

1. Die Bestimmung des Glycerins nach dem Jodidverfahren gibt (bei mannittfreien Weinen) eine Möglichkeit, zu entscheiden, ob ein mittels Gärung hergestelltes Erzeugnis vorliegt oder nicht, während das Ausmaß der Gärung nicht mit Sicherheit festzustellen ist.

2. Eine einwandfrei festgestellte grössere Menge an Bernsteinsäure lässt darauf schliessen, dass eine fortgeschrittene Gärung bei der Herstellung des Erzeugnisses stattgefunden hat.

3. Rückschlüsse aus der Bestimmung des Verhältnisses von Fructose und Glucose sind nur dann erlaubt, wenn sicher feststeht, dass eingekochte Traubenmoste bei der Herstellung nicht verwendet worden sind. Bei dem ausgedehnten Gebrauch, der bei der Süssweinherstellung von eingekochten Mosten gemacht wird, ist dieser Bestimmung für die Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und mittels Gärung hergestellten Süssweinen nur ein bedingter Wert beizumessen.

4. Sehr niedrige Gehalte an flüchtigen Säuren berechtigen zu der Vermutung, dass ein gespritzter Traubenmost vorliegt.

Es folgt daraus, dass eine Entscheidung der Frage, ob ein gespritzter Traubenmost oder ein mittels Gärung hergestellter Süsswein vorliegt, nur in Ausnahmefällen nicht auf Grund einer chemischen Untersuchung möglich sein wird.

Baragiola und Godet [3] kommen allerdings auf Grund ihrer Untersuchungen zu wesentlich anderen Schlussfolgerungen. Es liegt dies wahrscheinlich daran, dass die meisten der von ihnen zum Vergleich

herangezogenen Proben für diesen Zweck in vielen Beziehungen ungeeignet waren.

Unter den 10 von ihnen untersuchten Süssweinen befanden sich 3 Malaga- und 2 Madeiraweine, ferner je ein Marsala-, Jeres- und Palmella<sup>1)</sup>-Wein sowie 2 Portweine.

Die Glyceringehalte dieser Weine schwanken zwischen 4,8 und 13,0 g/l, zeigen also, dass bei ihnen eine mehr oder weniger weitgehende Gärung stattgefunden hat.

Hinsichtlich des Fructose-Glucoseverhältnisses haben Kickton und Mitarbeiter [15c—e] gezeigt, dass man wegen der Mitverwendung von eingekochtem Traubenmost in Madeira-, Jeres- und Marsalaweinen meist einen Überschuss an Glucose findet. Aus dem gleichen Grunde kann man neben diese Weine den Malaga stellen. In dem von Baragiola und Godet [3] in diesen Weinarten festgestellten Überschuss an Glucose kann daher nur eine Bestätigung der Beobachtungen von Kickton und seinen Mitarbeitern [15c—e] erblickt werden, nicht jedoch, wie Baragiola und Godet [3] annehmen, ein Versagen dieser Bestimmung überhaupt. Die beiden von Baragiola und Godet [3] untersuchten Portweine zeigen, wie nach den Untersuchungen von Kickton und Murdfield [15a] zu erwarten war, einen erheblichen Überschuss an Fructose. Bei dem von den Süssweinen nur noch übrig bleibenden „Palmella“ ist die Möglichkeit wohl nicht ganz auszuschliessen, dass zu seiner Herstellung eingedickter Traubenmost verwendet worden ist.

Unter den 15 von Baragiola und Godet [3] als „Mistellen“ bezeichneten Proben finden sich 4 „Vinhos abafados“, die durch die portugiesische Verordnung vom 22. Juli 1905 [23] in Artikel 44, § 1, Nr. 2 folgendermaßen gekennzeichnet werden: „2. die stummgemachten Weine (Vinhos abafados), bei denen die Gärung durch Zusatz von Alkohol, durch Schwefeln oder durch andere Verfahren, welche die chemische Zusammensetzung nicht verändern, unterbrochen<sup>2)</sup> oder verhindert worden ist“. Da also ein Vinho abafado kein vor der Gärung stummgespriteter Traubenmost zu sein braucht, andererseits über den Zeitpunkt der Gärungsunterbrechung nichts Näheres feststeht, erscheint diese Art von Weinen für eine Gegenüberstellung von Mistellen und Süssweinen nicht geeignet.

Ferner führen Baragiola und Godet [3] unter den „Mistellen“ 2 rote und 2 halbrote Geropigas (Geropiga tinta, bzw. loura) an. Über

<sup>1)</sup> Der Palmellawein ist wahrscheinlich ein gespriteter Lisbonwein. W. Hamm [22] äussert sich über diese Weinart wie folgt: Es wird nur wenig davon (nämlich vom Lisbon) exportiert und dann bloss mit starker Spritzugabe; derlei zugerichtete Ausfuhrweine heissen . . . und Palmellas, sobald sie über den Ozean, am meisten nach Brasilien, gehen.

<sup>2)</sup> Gesperret vom Verfasser.



die Herstellung der roten Geropigas äussert sich W. F. Hesselink [9], der die Gewinnung nach eigenen Erfahrungen in Portugal beschreibt, wie folgt: „Um Geropiga tinta zu machen, lässt man den Most ziemlich lange auf den Trestern gären...“. Auch für die Herstellung von Geropiga loura wird nach Kickton und Murdfield [15a] der Most so lange auf den Trestern gelassen, bis er die gewünschte Farbe aufweist. Es kann somit, zumal hinsichtlich der roten Geropigas, keinem Zweifel unterliegen, dass diese Erzeugnisse eine gewisse Gärung durchgemacht haben und daher ausgeprägte Merkmale einwandfreier Mistellen nicht aufweisen können. Aus diesem Grunde sind sie für eine Gegenüberstellung von Mistellen und Süssweinen nicht zu verwerten.

Schliesslich erscheint auch die Herstellungsweise der als „Bastardo de Azeitao“ bezeichneten Probe nicht sicher<sup>1)</sup>. Wegen des z. Z. der Untersuchung über 15 Jahre zurückliegenden Zeitpunktes der Herstellung sind vielleicht Irrtümer über die Herstellungsweise nicht ganz auszuschliessen.

Sieht man also aus den oben dargelegten Gründen von diesen 9 Proben ab, so bleiben 6 Proben übrig — 2 weisse Geropigas (Geropiga branca), 2 orientalische<sup>2)</sup> und 2 französische Mistellen —, die mit einer gewissen Sicherheit als eigentliche Mistellen angesehen werden können.

Bei ihnen liegen die nach den Jodidverfahren bestimmten Glycerin-gehalte zwischen 2,4 und 4,6 g/l, sind also z. T. ganz erheblich niedriger, als die Glycerin-gehalte bei den Süssweinen. Das Verhältnis von Fructose und Glucose beträgt bei 3 Proben fast 1, während bei den 3 anderen Proben die Fructose etwas überwiegt (im Höchstfall 51,5% Fructose). Auch ihr Gehalt an flüchtigen Säuren ist mit 0,3; 0,6; 0,3; 0,3; 0,3 und 0,2 g/l ausserordentlich niedrig und unterscheidet sie dadurch, abgesehen von der in dieser Hinsicht vielleicht etwas zweifelhaft erscheinenden Probe mit 0,6 g/l, deutlich von den mittels Gärung hergestellten Süssweinen.

Das Untersuchungsergebnis dieser 6 Mistellen bestätigt somit vollkommen — Bernsteinsäure wurde nicht bestimmt — die oben aufgestellten Behauptungen. Andererseits zeigt sich bei ihnen, dass äther-

<sup>1)</sup> Der erste Teil der Bezeichnung deutet scheinbar die Traubensorte an, aus der der Wein hergestellt wurde (Bastardotrauben), während der zweite Teil möglicherweise zu dem portugiesischen Wort „Azeite“ (= Öl) in irgendeinem Zusammenhang stehen könnte.

<sup>2)</sup> Von diesen beiden Mistellen wird die eine Probe mit: „Garantiert keine Gärung“, die andere Probe als: „leicht angegoren“ bezeichnet. Obgleich die zuletzt genannte Probe daher ebenfalls als zweifelhaft angesehen werden kann, lassen die hier bedeutsamen Untersuchungsergebnisse im Vergleich mit der ersten Probe keinen wesentlichen Unterschied erkennen, sodass wohl kaum eine nennenswerte Gärung eingetreten zu sein scheint.

lösliche Säuren, Milchsäure<sup>1)</sup> und Ammoniakstickstoff keine geeigneten Unterscheidungsmerkmale für Mistellen und Süssweine sind.

#### IV. Die Änderung des Gehaltes an zuckerfreien Extraktstoffen bei der Spritung von Traubenmosten.

Zur Beantwortung der Frage, ob bei der Spritung der Traubenmoste eine stärkere Verminderung der Extraktstoffe eingetreten ist, als der Verdünnung durch den Alkoholzusatz entspricht, ist es notwendig, diese Verdünnung zu berechnen. Da hierfür geeignete Dichtetafeln, die sich auf das ternäre System: Wasser-Alkohol-Zucker (Extrakt) beziehen, nicht bekannt sind, wurden die Berechnungen unter Vernachlässigung des Extraktgehaltes im Traubenmost für Wasser-Alkohol-Mischungen ausgeführt. Die beim Aufspritzen entstandene Flüssigkeitsmenge (Fl) kann dann bei den Proben Nr. 2—8 nach der Formel<sup>2)</sup>:

$$Fl = \frac{A \cdot V_A}{V_{Fl}},$$

bei den Proben Nr. 9 und 10 nach der Formel<sup>2)</sup>:

$$Fl = \frac{A \cdot V_A + G \cdot V_G}{V_{Fl}}$$

berechnet werden, wenn bedeuten: Fl = Menge der entstandenen Flüssigkeit, A = Menge des zugesetzten Sprites, G = Menge des angelegenen Mostes,  $V_{Fl}$  = Alkoholstärke von Fl in Maß-%,  $V_A$  = Alkoholstärke von A in Maß-%,  $V_G$  = Alkoholstärke von G in Maß-%. Für  $V_{Fl}$  wurden die bei der nachträglichen Untersuchung der Proben ermittelten Werte zu Grunde gelegt.

Teilt man dann den auf diese Weise berechneten Wert für Fl (= *ccm* neu entstandene Flüssigkeit) durch die Anzahl der zur Mischung verwendeten *ccm* Traubenmost, so erhält man den Verdünnungsfaktor  $\varphi$ , d. h. die Zahl, mit der die Menge der im Gemisch festgestellten Stoffe malgenommen werden muss, um auf die Konzentration der Stoffe im ursprünglichen Traubenmost (Bezugsgrösse) zu kommen. Eine Abweichung von den im ursprünglichen Traubenmost festgestellten Werten lässt dann auf etwa eingetretene Veränderungen infolge der Aufspritung schliessen. Die Frage, ob nicht jede beliebige Änderung des Traubenmostvolumens z. B. durch Hinzufügen oder Entziehen von Wasser infolge veränderter Lösungsbedingungen schon zu einer Änderung der im Traubenmost verbleibenden Bestandteile führen muss, bleibt bei diesem Verfahren unberührt, weil eine Spritung ohne Vermehrung der Flüssigkeitsmenge undenkbar ist.

<sup>1)</sup> Vergl. die Ausführungen über das Bestimmungsverfahren auf S. 85.

<sup>2)</sup> Die Ableitung der Formeln findet sich bei F. Plato [24].

In der Übersicht 3 (S. 96/97) sind die mit dem Faktor  $\varphi$  malgenommenen Analysenwerte zusammengestellt, ausgedrückt sowohl in g/l als auch in Hundertteilen der Werte des ursprünglichen Traubenmostes. Zu diesen Werten ist folgendes zu bemerken:

Die Proben Nr. 2—8 bilden eine nach steigendem Alkoholgehalt geordnete Reihe, bei der sich die durch Spritzung hervorgerufenen Veränderungen in steigendem Maße bemerkbar machen müssten. Jedoch zeigt die pasteurisierte Probe Nr. 2 in dieser Hinsicht insofern ein abweichendes Verhalten, als die ermittelten Zahlen einem wesentlich höheren Alkoholgehalt entsprechen würden. Sie soll daher ebenso wie die in abweichender Art mittels teilweiser oder vollständiger Gärung

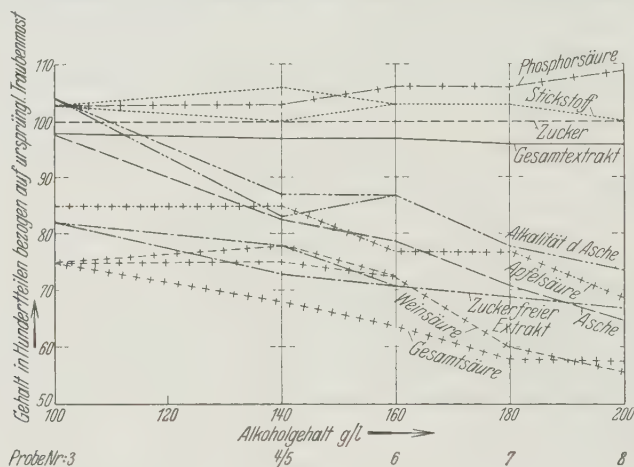


Abb. 8.

gewonnenen Proben Nr. 9—11 nicht gleichzeitig mit den in übereinstimmender Weise erhaltenen Proben Nr. 3—8 betrachtet werden.

Sieht man von kleineren, wahrscheinlich durch die Versuchsfehler bedingten Schwankungen ab, so ergibt sich für die Proben Nr. 3—8, dass ihr Gehalt an Zucker, Phosphorsäure und Stickstoff erhalten bleibt, während die Änderung des Gesamtextraktes wegen der stark überwiegenden Zuckermenge die eingetretenen Änderungen nur schwach erkennen lässt. Der Gehalt an Asche erfährt bei der Probe mit dem geringsten Alkoholzusatz (Nr. 3) ebenso wie die Aschenalkalität noch keine tiefgreifenden Veränderungen, nimmt aber bei den übrigen Proben mit zunehmendem Alkoholgehalt stark ab. Diese Abnahme kommt bei den sonst noch festgestellten Extraktbestandteilen (zuckerfreies Extrakt, Gesamtsäure, Weinsäure, Äpfelsäure) auch schon bei der Probe Nr. 3 zum Ausdruck. Besonders anschaulich zeigt diese Verhältnisse die graphische Darstellung (Abb. 8) aus der die vom Alkoholgehalt abhängigen Änderungen der Werte zu ersehen sind.

Die Laboratoriumsversuche ergeben somit, dass mit steigendem Spritzzusatz eine vermehrte Abnahme des Gehaltes an Extraktstoffen eintritt. Dieses Ergebnis soll nicht verallgemeinert werden. Es erscheint notwendig, die Laboratoriumsversuche durch entsprechende wissenschaftlich überwachte Kellerversuche in grösserem Umfange zu ergänzen, bei denen die bei der Herstellung der Mistellen vorwiegend verwendeten Muskatellertrauben benutzt und an Stelle der grossen Glasgefässe Holzgebände oder Zementfässer in Gebrauch genommen werden, wie dies in den Ursprungsländern der Mistellen üblich ist.

Übersicht 1.

| Probe Nr. | Ungefährer<br>Alkoholgehalt<br>des Erzeugnisses<br>(vergl. Übersicht 2)<br><br>g/l | Mischungs-<br>verhältnis |   | Mischung                             |                            | Verdünnungsfaktor $\varphi$<br>(vergl. S. 91) | Bemerkungen  |
|-----------|--|--------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------|---|--|
|           |  | Traubenmost<br>ccm       | Alkohol<br>(99,54 Maß-%)<br>ccm <sup>1)</sup> | Gefundener<br>Alkoholgehalt<br>Maß-% | Berechnete<br>Menge<br>ccm |   |  |
| 1         | 0  | —                        | 0   | 0                                    | —                          | 1,00  | Unvergorener, haltbar gemachter Traubenmost.                           |
| 2         | 80   | 4500                     | 500   | 9,96                                 | 5000                       | 1,11  | Vor der Gärung stummgespritzter Traubenmost (pasteurisiert).           |
| 3         | 100  | 4400                     | 631   | 12,52                                | 5010                       | 1,14  | Vor der Gärung stummgespritzte Traubenmoste (nicht pasteurisiert).     |
| 4         | 140  | 4200                     | 882   | 17,45                                | 5030                       | 1,20  |  |
| 5         | 140  | 4200                     | 882   | 17,44                                | 5030                       | 1,20  |  |
| 6         | 160  | 4100                     | 1010  | 19,99                                | 5030                       | 1,23  |  |
| 7         | 180  | 4000                     | 1141  | 22,49                                | 5050                       | 1,26  |  |
| 8         | 200  | 3900                     | 1273  | 25,01                                | 5070                       | 1,30  |  |
| 9         | 120  | 4000                     | 459   | 15,09                                | 4360                       | 1,09  | Bis auf etwa 40 g/l angereicherter, dann stummgespritzter Traubenmost. |
| 10        | 150  | 4000                     | 621   | 18,89                                | 4600                       | 1,15  | Bis auf etwa 50 g/l angereicherter, dann stummgespritzter Traubenmost  |
| 11        | 86   | —                        | —   | 10,84                                | —                          | 1,00 <sup>2)</sup>                            | Vergorener Wein.   |

<sup>1)</sup> Bei der Vornahme der Spritzung wurden entsprechende Mengen abgewogen.

<sup>2)</sup> Nach C. von der Heide [4c] und A. Bornträger [25] ändert sich der Raumgehalt beim Vergären nicht wesentlich.



| Probe<br>Nr. | Herstellungsweise<br>(vergl. Übersicht 1).                                 |
|--------------|--|
| 1            | Haltbar gemachter Traubenmost . . . . .                                    |
| 2            | Vor der Gärung stummgespriteter Traubenmost, auf etwa 80 g/l aufgespritet  |
| 3            | „ „ „ „ „ „ „ 100 „ „  |
| 4            | „ „ „ „ „ „ „ 140 „ „  |
| 5            | „ „ „ „ „ „ „ 140 „ „  |
| 6            | „ „ „ „ „ „ „ 160 „ „  |
| 7            | „ „ „ „ „ „ „ 180 „ „  |
| 8            | „ „ „ „ „ „ „ 200 „ „  |
| 9            | Bis auf etwa 40 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 120 g/l aufgespritet . . . |
| 10           | Bis auf etwa 50 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 150 g/l aufgespritet . . . |
| 11           | Vergorener Wein . . . . .  |

| Probe<br>Nr. | Herstellungsweise<br>(vergl. Übersicht 1).                                 |
|--------------|--|
| 1            | Haltbar gemachter Traubenmost . . . . .                                    |
| 2            | Vor der Gärung stummgespriteter Traubenmost, auf etwa 80 g/l aufgespritet  |
| 3            | „ „ „ „ „ „ 100 „ „  |
| 4            | „ „ „ „ „ „ 140 „ „  |
| 5            | „ „ „ „ „ „ 140 „ „  |
| 6            | „ „ „ „ „ „ 160 „ „  |
| 7            | „ „ „ „ „ „ 180 „ „  |
| 8            | „ „ „ „ „ „ 200 „ „  |
| 9            | Bis auf etwa 40 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 120 g/l aufgespritet . . . |
| 10           | Bis auf etwa 50 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 150 g/l aufgespritet . . . |
| 11           | Vergorener Wein . . . . .  |

| Probe<br>Nr. | Herstellungsweise<br>(vergl. Übersicht 1).                                |
|--------------|---|
| 1            | Haltbar gemachter Traubenmost . . . . .                                   |
| 2            | Vor der Gärung stummgespriteter Traubenmost, auf etwa 80 g/l aufgespritet |
| 3            | „ „ „ „ „ „ „ 100 „ „   |
| 4            | „ „ „ „ „ „ „ 140 „ „   |
| 5            | „ „ „ „ „ „ „ 140 „ „   |
| 6            | „ „ „ „ „ „ „ 160 „ „   |
| 7            | „ „ „ „ „ „ „ 180 „ „   |
| 8            | „ „ „ „ „ „ „ 200 „ „   |
| 9            | Bis auf etwa 40 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 120 g/l aufgespritet . .  |
| 10           | Bis auf etwa 50 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 150 g/l aufgespritet . .  |
| 11           | Vergorener Wein . . . . .   |

## Untersuchungsergebnisse.

| Spezi-<br>fisches<br>Gewicht | Alkohol<br>g/l | Extrakt<br>g/l | Zuckerfr.<br>Extrakt<br>g/l | Asche<br>g/l | Alkalität<br>der Asche<br>mg/Äquival. | Phosphor-<br>säure (PO <sub>4</sub> )<br>g/l |
|------------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|--------------|---------------------------------------|--|
| 1,0770                       | 0              | 203,5          | 24,5                        | 2,09         | 23                                    | 0,35   |
| 549                          | 79,0           | 178,4          | 17,4                        | 1,67         | 20                                    | 0,32   |
| 506                          | 99,2           | 174,7          | 17,7                        | 1,79         | 21                                    | 0,32   |
| 1,0414                       | 138,5          | 164,8          | 14,8                        | 1,43         | 16                                    | 0,30   |
| 415                          | 138,4          | 165,0          | 16,0                        | 1,45         | 17                                    | 0,30   |
| 368                          | 158,6          | 160,1          | 14,1                        | 1,34         | 16                                    | 0,30   |
| 1,0321                       | 178,5          | 155,4          | 13,4                        | 1,18         | 14                                    | 0,29   |
| 272                          | 198,5          | 150,7          | 12,7                        | 1,04         | 13                                    | 0,29   |
| 189                          | 119,7          | 99,9           | 17,3                        | 1,70         | 20                                    | 0,25   |
| 1,0096                       | 149,9          | 85,9           | 13,5                        | 1,38         | 16                                    | 0,28   |
| 0,9912                       | 86,0           | 16,2           | 15,2                        | 1,53         | 18                                    | 0,29   |

| Titrierb.<br>Säuren<br>g/l | Flüchtige<br>Säuren<br>g/l | Nichtfl.<br>Säuren<br>g/l | Weinsäure<br>g/l | Milchsäure<br>g/l | Bernstein-<br>säure<br>g/l | Äpfelsäure<br>g/l |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|
| 3,6                        | 0,1                        | 3,5                       | 3,2              | —                 | 0                          | 1,3               |
| 2,0                        | 0,1                        | 1,9                       | 2,5              | 1,0               | 0                          | 0,9               |
| 2,4                        | 0,1                        | 2,3                       | 2,1              | —                 | 0,09                       | 1,0               |
| 2,0                        | 0,1                        | 1,9                       | 2,0              | —                 | 0,11                       | 0,9               |
| 2,1                        | 0,1                        | 2,0                       | 2,1              | —                 | 0,10                       | 0,9               |
| 1,9                        | 0,1                        | 1,8                       | 1,9              | —                 | 0,10                       | 0,8               |
| 1,7                        | 0,1                        | 1,6                       | 1,5              | 1,2               | 0,10                       | 0,8               |
| 1,6                        | 0,1                        | 1,5                       | 1,4              | —                 | 0,08                       | 0,7               |
| 3,0                        | 0,4                        | 2,5                       | 2,3              | —                 | 0,37                       | 1,1               |
| 3,0                        | 0,4                        | 2,5                       | 2,0              | —                 | 0,51                       | 1,2               |
| 3,7                        | 0,4                        | 3,2                       | 2,0              | —                 | 0,87                       | 1,2               |

| Zucker als<br>Invert-<br>zucker<br>g/l | Polarisation<br>direkt<br>Kreisgrade | Direkt<br>reduz.<br>Zucker<br>g/l | Glucose |                          | Fructose |                          | Glycerin<br>(Jodid-<br>verf.)<br>g/l | Stick-<br>stoff<br>g/l | Gerb- u.<br>Farbstoff<br>g/l |
|--|--------------------------------------|-----------------------------------|---------|--------------------------|----------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------------|
|  |                                      |                                   | g/l     | % des<br>ges.<br>Zuckers | g/l      | % des<br>ges.<br>Zuckers |                                      |                        |                              |
| 181                                    | — 8,4                                | 178                               | 86      | 48                       | 92       | 52                       | 0,1                                  | 0,32                   | —                            |
| 161                                    | — 7,4                                | 160                               | 77      | 48                       | 83       | 52                       | 0,1                                  | 0,29                   | 0,06                         |
| 158                                    | — 7,2                                | 156                               | 76      | 48                       | 81       | 52                       | 0,1                                  | 0,29                   | —                            |
| 150                                    | — 6,8                                | 149                               | 72      | 48                       | 77       | 52                       | 0,1                                  | 0,27                   | —                            |
| 149                                    | — 6,8                                | 148                               | 72      | 48                       | 77       | 52                       | 0,1                                  | 0,28                   | 0,06                         |
| 146                                    | — 6,7                                | 145                               | 70      | 48                       | 75       | 52                       | 0,1                                  | 0,27                   | —                            |
| 143                                    | — 6,4                                | 141                               | 68      | 48                       | 73       | 52                       | 0,1                                  | 0,26                   | 0,06                         |
| 139                                    | — 6,1                                | 137                               | 67      | 48                       | 71       | 52                       | 0,1                                  | 0,25                   | 0,06                         |
| 81,5                                   | — 5,8                                | 81,6                              | 32      | 40                       | 49       | 60                       | 5,7                                  | 0,13                   | —                            |
| 70,9                                   | — 6,0                                | 71,4                              | 25      | 35                       | 46       | 65                       | 5,8                                  | 0,13                   | —                            |
| 0,7                                    | + 0,1                                | —                                 | —       | —                        | —        | —                        | 8,6                                  | 0,15                   | 0,07                         |

## Übersicht 3. Untersuchungsergebnisse, durch Malnehmen mit dem Most sowie dazugehörende

| ProbeNr. | Herstellungsweise<br>(vergl. Übersicht 1).                                |
|----------|---|
| 1        | Haltbar gemachter Traubenmost . . . . .                                   |
| 2        | Vor der Gärung stummgespriteter Traubenmost, auf etwa 80 g/l aufgespritet |
| 3        | „ „ „ „ „ „ 100 „ „   |
| 4        | „ „ „ „ „ „ 140 „ „   |
| 5        | „ „ „ „ „ „ 140 „ „   |
| 6        | „ „ „ „ „ „ 160 „ „   |
| 7        | „ „ „ „ „ „ 180 „ „   |
| 8        | „ „ „ „ „ „ 200 „ „   |
| 9        | Bis auf etwa 40 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 120 g/l aufgespritet . .  |
| 10       | Bis auf etwa 50 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 150 g/l aufgespritet . .  |
| 11       | Vergorener Wein . . . . .   |

| ProbeNr. | Herstellungsweise<br>(vergl. Übersicht 1).                                |
|----------|---|
| 1        | Haltbar gemachter Traubenmost . . . . .                                   |
| 2        | Vor der Gärung stummgespriteter Traubenmost, auf etwa 80 g/l aufgespritet |
| 3        | „ „ „ „ „ „ 100 „ „   |
| 4        | „ „ „ „ „ „ 140 „ „   |
| 5        | „ „ „ „ „ „ 140 „ „   |
| 6        | „ „ „ „ „ „ 160 „ „   |
| 7        | „ „ „ „ „ „ 180 „ „   |
| 8        | „ „ „ „ „ „ 200 „ „   |
| 9        | Bis auf etwa 40 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 120 g/l aufgespritet . .  |
| 10       | Bis auf etwa 50 g/l Alkohol angegoren, auf etwa 150 g/l aufgespritet . .  |
| 11       | Vergorener Wein . . . . .   |

Eine besondere Rolle könnte unter Umständen dem Sauerstoff der Luft zukommen, die ja in der Praxis durch die Poren des Fassholzes usw. verhältnismäßig reichlichen Zutritt hat, während bei dem Laboratoriumsversuch die Proben durch ihre Aufbewahrung in Glasstöpselflaschen kaum mit Luft in Berührung kamen.

Bemerkenswert erscheint im Vergleich mit den gespriteten Mosten die Zusammensetzung der vergorenen Probe. Auch bei ihr ist z. T. eine ganz erhebliche Verminderung der im ursprünglichen Traubenmost enthaltenen Stoffe eingetreten. Der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt, der besondere Beachtung beansprucht, ist so weit gesunken, dass er,

Verdünnungsfaktor  $q$  (vergl. S. 91, bezogen auf den ursprünglichen Hundertteile.

| Extrakt    |     | Zuckerfr. Extrakt |     | Asche      |     | Alkalität der Asche |     | Phosphorsäure |     |
|------------|-----|-------------------|-----|------------|-----|---------------------|-----|---------------|-----|
| <i>g/l</i> | %   | <i>g/l</i>        | %   | <i>g/l</i> | %   | <i>mg-Äquival.</i>  | %   | <i>g/l</i>    | %   |
| 203,5      | 100 | 24,5              | 100 | 2,09       | 100 | 23                  | 100 | 0,35          | 100 |
| 198,0      | 97  | 19,3              | 79  | 1,85       | 89  | 22                  | 96  | 0,36          | 103 |
| 199,0      | 98  | 20,2              | 82  | 2,04       | 98  | 24                  | 104 | 0,36          | 103 |
| 197,8      | 97  | 17,8              | 73  | 1,72       | 82  | 19                  | 83  | 0,36          | 103 |
| 198,0      | 97  | 19,2              | 78  | 1,74       | 83  | 20                  | 87  | 0,36          | 103 |
| 197,0      | 97  | 17,3              | 71  | 1,65       | 79  | 20                  | 87  | 0,37          | 106 |
| 195,7      | 96  | 16,9              | 69  | 1,49       | 71  | 18                  | 78  | 0,37          | 106 |
| 196,0      | 96  | 16,5              | 67  | 1,35       | 65  | 17                  | 74  | 0,38          | 109 |
| —          | —   | 18,9              | 77  | 1,85       | 88  | 22                  | 96  | 0,28          | 80  |
| —          | —   | 15,5              | 63  | 1,59       | 76  | 18                  | 78  | 0,32          | 93  |
| —          | —   | 15,2              | 62  | 1,53       | 73  | 18                  | 78  | 0,29          | 83  |

| Titrierb. Säuren |     | Nichtflücht. Säuren |     | Weinsäure  |     | Äpfelsäure |     | Direkt reduz. Zucker |     | Stickstoff |     |
|------------------|-----|---------------------|-----|------------|-----|------------|-----|----------------------|-----|------------|-----|
| <i>g/l</i>       | %   | <i>g/l</i>          | %   | <i>g/l</i> | %   | <i>g/l</i> | %   | <i>g/l</i>           | %   | <i>g/l</i> | %   |
| 3,6              | 100 | 3,5                 | 100 | 3,2        | 100 | 1,3        | 100 | 178                  | 100 | 0,32       | 100 |
| 2,2              | 61  | 2,1                 | 60  | 2,8        | 88  | 1,0        | 77  | 178                  | 100 | 0,32       | 100 |
| 2,7              | 75  | 2,6                 | 74  | 2,4        | 75  | 1,1        | 85  | 178                  | 100 | 0,33       | 103 |
| 2,4              | 67  | 2,3                 | 66  | 2,4        | 75  | 1,1        | 85  | 179                  | 101 | 0,32       | 100 |
| 2,5              | 69  | 2,4                 | 69  | 2,5        | 78  | 1,1        | 85  | 178                  | 100 | 0,34       | 106 |
| 2,3              | 64  | 2,2                 | 63  | 2,3        | 72  | 1,0        | 77  | 178                  | 100 | 0,33       | 103 |
| 2,1              | 58  | 2,0                 | 57  | 1,9        | 60  | 1,0        | 77  | 178                  | 100 | 0,33       | 103 |
| 2,1              | 58  | 2,0                 | 57  | 1,8        | 56  | 0,9        | 69  | 178                  | 100 | 0,32       | 100 |
| 3,3              | 92  | 2,7                 | 77  | 2,5        | 78  | 1,2        | 92  | —                    | —   | 0,14       | 44  |
| 3,5              | 97  | 2,9                 | 83  | 2,3        | 72  | 1,4        | 108 | —                    | —   | 0,15       | 47  |
| 3,7              | 103 | 3,2                 | 93  | 2,0        | 63  | 1,2        | 92  | —                    | —   | 0,15       | 47  |

wenn man die Verdünnung durch den Alkoholzusatz berücksichtigt, niedriger liegt als bei der am höchsten aufgespritzten Probe Nr. 8 und ohne diese Berücksichtigung etwa den auf 140 *g/l* Alkohol aufgespritzten Proben (Nr. 4 und 5) gleichkommt. Die Werte für Asche, Aschenalkalität, Weinsäure und besonders für Stickstoff haben ebenfalls eine starke Abnahme erfahren. Eine geringe Verminderung scheint bei dem Gehalt an Phosphorsäure vorzuliegen. Äpfelsäure und Gesamtsäure sind scheinbar erhalten geblieben, letztere jedoch nur, weil der Verlust an Weinsäure durch neu gebildete flüchtige Säuren ausgeglichen worden ist.



Aus diesen Feststellungen ergibt sich, dass im allgemeinen die durch starke Spritung hergestellten Erzeugnisse gegenüber dem vergorenen Wein — abgesehen von der notwendigerweise eingetretenen Verdünnung — hinsichtlich der Menge an zuckerfreien Extraktstoffen nicht benachteiligt waren.

Die angegorenen Proben Nr. 9 und 10 stehen in bezug auf ihre Gehalte an Gesamtsäure (und nichtflüchtigen Säuren), Phosphorsäure, Äpfelsäure und Stickstoff der vergorenen Probe nahe, während sie nach den Werten für zuckerfreies Extrakt, Asche, Alkalität der Asche und Weinsäure im wesentlichen sich an der ihnen nach ihrem Alkoholgehalt zukommenden Stelle unter die Proben Nr. 3—8 einreihen lassen. Auf Grund ihres Gehaltes an Glycerin, Bernsteinsäure und flüchtigen Säuren und ihres beträchtlichen Überschusses an Fructose unterscheiden sie sich natürlich deutlich von den gespriteten Traubenmosten.

### V. Zusammenfassung.

1. Es wird aus dem gleichen Traubenmost eine Anzahl teils unvergorener, teils angegorener Proben unter Zugabe von wechselnden Mengen Alkohol hergestellt und diese zugleich mit dem ursprünglichen Traubenmost und einer vergorenen Probe insbesondere auf ihren Gehalt an Extraktstoffen untersucht.

2. Es wird gezeigt, dass eine analytische Unterscheidung von gespriteten Traubenmosten und mittels Gärung hergestellten Süssweinen möglich ist.

3. Im Laboratoriumsversuch wird gezeigt, dass bei gespriteten Traubenmosten — abgesehen von der notwendigerweise eintretenden Verdünnung — eine mit steigendem Spritzusatz zunehmende Verminderung des Gehaltes an einzelnen Extraktstoffen erfolgt, während andere Extraktstoffe erhalten bleiben.

Herrn Geh. Regierungsrat Dr. A. Günther, der die vorliegende Arbeit anregte und durch wertvolle Ratschläge weitgehend förderte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Bei der Ausführung der Versuche wurde ich von Frl. K. Klose auf das Beste unterstützt.

### Schrifttum.

1. Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines. Bekanntmachung des Reichsministers des Innern über den Vollzug des Weingesetzes vom 9. Dezember 1920. Zentralblatt für das Deutsche Reich S. 1601.

2. P. Berg und G. Schulze, Wein u. Rebe **12**, 433 (1930/31).

3. W. I. Baragiola und Ch. Godet, diese Ztschrft. **55**, 561 (1916).

4. C. von der Heide, Ergänzungswerk zu Muspratts Encyclopädischem Handbuch der technischen Chemie IV, 2 (1922). a) S. 1066, b) S. 1172, c) S. 1127.

5. H. Becker, Ztschrft. f. öffentl. Chem. **18**, 325 (1912) und **20**, 141 (1914); vergl. diese Ztschrft. **55**, 571 (1916).
6. L. Grünhut, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **26**, 498 (1913); vergl. auch diese Ztschrft. **55**, 571 (1916).
7. Streil und Walter, Ber. über Landwirtsch., N. F., 8. Sonderheft.
8. A. Günther, K. von Buchka, Das Lebensmittelgewerbe II, S. 659 u. 660 (1916).
9. W. F. Hesselink, Über die Weine des Weinbaugebietes am Douro, „die Portweine“. Dissertation, München 1904.
10. C. Amthor, Ztschrft. f. angew. Chem. **3**, 27 (1890).
11. W. I. Baragiola und Ch. Godet, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **30**, 169 (1915); vergl. auch diese Ztschrft. **57**, 190 (1918).
12. C. von der Heide, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **42**, 35 (1912); **46**, 26 (1913) und **49**, 30 (1914).
13. M. Barth, Forschungsber. Lebensm. **1**, 205 (1894).
14. J. König, Die menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel, 4. Aufl., II, S. 1252 (1904).
15. A. Kickton und Mitarbeiter: a) A. Kickton und R. Murdfield, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **25**, 625 (1913). b) A. Kickton und R. Murdfield, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **27**, 617 (1914). c) A. Kickton und R. Murdfield, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **28**, 325 (1914). d) A. Kickton und O. Korn, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **47**, 281 (1924). e) A. Kickton und P. Berg, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **52**, 175 (1926). f) A. Kickton und P. Berg, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **56**, 397 (1928). a)–e) vergl. diese Ztschrft. **73**, 115 (1928).
16. L. Pasteur, Compt. rend. **46**, 857 (1858); **47**, 224 (1858) und **48**, 1149 (1859).
17. W. Seifert und R. Reisch, Zentralblatt f. Bakter. II. Abt. **12**, 574 (1904); vergl. diese Ztschrft. **55**, 163 (1916).
18. J. Schindler und H. Svoboda, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **17**, 735 (1909); vergl. diese Ztschrft. **55**, 163 (1916).
19. W. Fresenius, diese Ztschrft. **36**, 102 (1897).
20. J. Pritzker und R. Jungkunz, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **21**, 236 (1930); Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **60**, 484 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 367 (1931).
21. Th. von Fellenberg, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **22**, 231 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 477 (1932).
22. W. Hamm, Das Weinbuch, 3. Aufl., S. 451 (1886).
23. Portugal. Königl. Verordnung, betr. die Überwachung des Verkehrs mit landwirtschaftlichen Erzeugnissen. Sonderbestimmungen über den Verkehr mit Wein. Vom 22. Juli 1905. Veröff. Kais. Gesundh.-Amt **35**, 160 (1911); A. Günther, Die Gesetzgebung des Auslandes über den Verkehr mit Wein. Ergänzungsheft S. 71 (1913).
24. F. Plato, Anleitung zum Mischen von Branntweinen nach Maß und Gewicht, S. 19 und 31 (1895).
25. A. Bornträger, vergl. diese Ztschrft. **68**, 470 (1926).

## Jodometrische Bestimmung des Natriums als Natriumzinkuranylacetat.

Von

Rudolf Lang und Gottfried Mück.

[Eingegangen am 16. März 1933.]

Nach H. H. Barber und J. M. Kolthoff<sup>1)</sup> lässt sich Natrium als Natriumzinkuranylacetat von der Formel  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  abscheiden und in dieser Form auch zur Wägung bringen. J. M. Kolthoff<sup>2)</sup> gibt für diese Methode der Natriumbestimmung folgende Arbeitsvorschrift:

Die zu bestimmende Natriummenge in Form einer ihrer Salze wird in Wasser aufgelöst; die Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft und hierauf mit der 10fachen Menge ihres Volumens an Fällungsreagens versetzt. Die Einengung darf nur soweit vorgenommen werden, dass 1 *ccm* nicht mehr wie 8 *mg* reines Natrium enthält. Nach der Fällung wird mit einem Glasstab einigemal umgerührt und mindestens 30 Minuten stehen gelassen. Nun wird durch einen Glas- oder Porzellanfäiltriegel filtriert und mit Alkohol, der an Tripelsalz gesättigt ist, gewaschen. Zu beachten ist die Löslichkeit des Niederschlages, welche mit der Temperatur stark zunimmt. In 95%igem Alkohol beträgt sie bei 22° 0,5 *mg* Tripelsalz je *ccm* Alkohol, während sie in absolutem Alkohol weit grösser ist und 2 *mg* je *ccm* beträgt. Nachdem noch mit Äther getrocknet worden ist, kann das Tripelsalz zur Wägung gebracht werden. Auf diese Art gelang es den Verfassern, Mengen bis 14 *mg* Natrium zu bestimmen, wobei die Fehlergrenze zwischen  $-0,2$  und  $+0,5\%$  lag. Die erforderlichen Lösungen werden wie folgt bereitet: Lösung A) 10 *g* krystallisiertes Uranylacetat, 6 *g* Essigsäure (30%ig) und 50 *g* Wasser. Lösung B) 30 *g* krystallisiertes Zinkacetat, 3 *g* Essigsäure (30%ig) und 50 *g* Wasser. Beide werden nun vermischt und nach 24 Stunden filtriert, um von einem etwa ausgefallenen Niederschlag zu scheiden.

Statt den Niederschlag zu wägen, kann man darin auch maßanalytisch den Uranylgehalt feststellen. Diesen Weg haben A. Blenkinsop<sup>3)</sup>, dann H. Gall und K. H. Heinig<sup>4)</sup> und kürzlich auch St. Rusznyák und Ella Hatz<sup>5)</sup> beschritten. Will man maßanalytisch arbeiten und

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928); vergl. diese Ztschrift. **76**, 470 (1929).

<sup>2)</sup> Chem. Weekbl. **26**, 294 (1929); vergl. diese Ztschrift. **82**, 374 (1930).

<sup>3)</sup> Journ. Agricult. Science **20**, 511 (1930); vergl. diese Ztschrift. **90**, 302 (1932).

<sup>4)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. **202**, 154 (1931); vergl. diese Ztschrift. **90**, 302 (1932).

<sup>5)</sup> Diese Ztschrift. **90**, 186 (1932).

die ziemlich umständliche Uranbestimmung vermeiden, dann kann man in dem Niederschlag das Zink jodometrisch bestimmen. Dieses Verfahren haben wir im folgenden angewendet.

Wir gingen von einer Natriumchloridlösung aus, die 6 g NaCl im Liter enthielt. Zwecks Abscheidung des Natriums verfuhr man zunächst gemäß der Vorschrift von Kolthoff. Der Niederschlag wurde nach der Wägung in Wasser aufgelöst, mit 5 g Ammonsulfat, einigen Tropfen 5 n-Schwefelsäure, 2 g Kaliumjodid und Stärkelösung versetzt und unter allmählicher Zugabe von Kaliumferricyanidlösung mit 0,02 n-Thiosulfatlösung titriert. Die Thiosulfatlösung war gegen eine 0,03 m-Zinksulfatlösung gestellt, die durch Auflösung von 0,03 Mol = 2,4411 g analysenreinem Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure und Auffüllen zum Liter bereitet worden war. Die Berechnung erfolgte unter Berücksichtigung der Tatsache, dass im Niederschlag das Verhältnis  $\text{Zn}:\text{Na} = 1$  ist. 1 ccm einer auf Zink gestellten 0,02 n-Thiosulfatlösung ist daher 0,69 mg Natrium äquivalent. Die mit reiner Natriumchloridlösung erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

| An-<br>gewendet<br>NaCl-<br>Lösung<br>ccm | An-<br>gewendet<br>Reagens<br>ccm | Ge-<br>funden<br>Tripelsalz<br>mg | Verbraucht<br>0,02 n-<br>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -<br>Lösung<br>ccm | Gefunden Na              |                         | Gegeben<br>Na<br>mg |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------|-------------------------|---------------------|
|   |                                   |                                   |   | gravi-<br>metrisch<br>mg | jodo-<br>metrisch<br>mg |                     |
| 2   | 10                                | 317,05                            | 6,87  | 4,74                     | 4,74                    | 4,72                |
| 3   | 10                                | 476,92                            | 10,28   | 7,15                     | 7,09                    | 7,08                |
| 5   | 15                                | 793,9                             | 17,08   | 11,87                    | 11,78                   | 11,80               |
| 10  | 30                                | 1586,7                            | 34,43   | 23,72                    | 23,76                   | 23,60               |
| 15  | 45                                | 2359,8                            | 51,20   | 35,28                    | 35,33                   | 35,40               |
| 20  | 60                                | 3133,3                            | 68,00   | 46,84                    | 46,92                   | 47,21               |

Neben den titrimetrisch erhaltenen sind auch die durch Wägung des Tripelsalzes erzielten Werte angeführt. Sie zeigen befriedigende Übereinstimmung. Sehr gute Werte wurden bei entsprechender Steigerung der Menge des Fällungsreagenses auch noch für 35 mg Natrium erhalten. 47 mg Natrium waren nicht mehr genau bestimmbar.

Eine weitere Versuchsreihe enthält die Tab. 2 (S. 102), in der Natriumbestimmungen, die in Gegenwart von Kalium- und Strontiumchlorid ausgeführt wurden, zusammengestellt sind. Nach Barber und Kolthoff<sup>1)</sup> beeinträchtigen Strontium- und grössere Mengen von Kaliumsalz die Ergebnisse der Methode. Die Tabelle zeigt, dass 20 mg Kalium oder Strontium den titrimetrisch ermittelten Natriumwert nur unbedeutend ansteigen lassen. Grössere Mengen dieser Metalle verursachen schon

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 3233 (1929).



unbrauchbare Überwerte. Dabei sind die gravimetrischen Werte weitaus höher als die titrimetrischen. Die günstigeren titrimetrischen Ergebnisse sind jedenfalls darauf zurückzuführen, dass ein Mitfallen fremder Salze bei der gravimetrischen Methode voll zum Ausdruck kommt, bei dem maßanalytischen Verfahren jedoch nur in dem Maß, als das fremde Salz auch das Mitfallen von Zink verursacht.

Tabelle 2.

| An-<br>gewendet<br>NaCl-<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Zu-<br>gesetzt<br><br><i>mg</i> | Ge-<br>funden<br>Tripelsalz<br><br><i>mg</i> | Verbraucht<br>0,02 n-<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br><br><i>ccm</i> | Gefunden Na                         |                                    | Gegeben<br>Na<br><br><i>mg</i> |
|--|---------------------------------|--|--|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
|  |                                 |  |  | gravi-<br>metrisch<br><br><i>mg</i> | jodo-<br>metrisch<br><br><i>mg</i> |                                |
| 5  | 20 K                            | 793,9  | 17,16  | 11,87                               | 11,85                              | 11,80                          |
| 5  | 40 „                            | 822,3  | 17,37  | 12,29                               | 11,99                              | 11,80                          |
| 5  | 60 „                            | 965,7  | 20,02  | 14,44                               | 13,81                              | 11,80                          |
| 5  | 100 „                           | 1033,0                                       | 19,25  | 15,44                               | 13,28                              | 11,80                          |
| 5  | 1200 „                          | 2214,4                                       | —  | 33,10                               | —                                  | 11,80                          |
| 5  | 20 Sr                           | 804,6  | 17,21  | 12,03                               | 11,88                              | 11,80                          |
| 5  | 40 „                            | 804,6  | 17,26  | 12,03                               | 11,92                              | 11,80                          |
| 5  | 60 „                            | 821,9  | 17,45  | 12,29                               | 12,05                              | 11,80                          |
| 5  | 100 „                           | 825,6  | 17,51  | 12,34                               | 12,09                              | 11,80                          |
| 5  | 1200 „                          | 909,2  | 18,92  | 13,59                               | 12,99                              | 11,80                          |

Aus dieser Sachlage ergibt es sich, dass man im jodometrischen Verfahren eine bequeme Kontrolle hat, um die Zuverlässigkeit des gravimetrisch in Gegenwart von Kalium- oder Strontiumsalz ermittelten Natriumgehaltes festzustellen. Führt die Gewichts- und Maßanalyse zu dem praktisch gleichen Werte, dann wurde nur Natrium gefällt. Bei Differenzen von mehr als 0,1 mg zwischen beiden Verfahren wurde auch Kalium oder Strontium mitgefällt.

*Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

## Über die Jodbestimmung in Seefischen und Fischmehl.

Von

**J. H. A. Bouwman und J. F. Reith.**

Aus dem Centraal Laboratorium voor de Volksgezondheid, Utrecht.

[Eingegangen am 14. März 1933.]

Den Jodgehalt von Fischen bestimmt man meistens nach Th. von Fellenberg<sup>1</sup>). Der Fisch (bezw. das Fischmehl) wird dabei in alkoholischer Kalilauge gelöst, die Lösung in einer eisernen Schale zur

<sup>1</sup>) Ergebnisse d. Physiol. **25**, 203 (1926); vergl. auch diese Ztschrft. **65**, 329 (1924/25).

Trockne verdampft und verascht. Die Asche enthält das anwesende Jod als Jodid, das mit Alkohol ausgezogen wird. Der Jodidgehalt dieses Extrakts wird in bekannter Weise nach L. W. Winkler<sup>1)</sup> titriert.

Wir möchten hier aber auf eine wichtige, wenig berücksichtigte Fehlerquelle hinweisen. Der alkoholische Extrakt zeigte uns nämlich bei Parallelbestimmungen sehr wechselnde, oft unerwartet niedrige Jodgehalte. Als wir nun die mit Alkohol ausgezogene Salzmasse mit Bisulfit und überschüssiger Salzsäure reduzierten und wieder einen Überschuss an Pottasche hinzufügten, liess sich eine zweite Jodmenge mit Alkohol extrahieren. Wahrscheinlich wird bei diesem Ausgangsmaterial leicht Jodat gebildet, welches sich mit Alkohol nicht ausziehen lässt.

Diese Jodatbildung wird nach unseren Bestimmungen durch die Anwesenheit von Kalksalzen stark gefördert. Schon G. Lunde, K. Closs und T. Böe<sup>2)</sup> haben festgestellt, dass bei der Zerstörung von sehr kalkreichen Substanzen das Jod in alkoholunlösliche Form übergeht. Sie schlagen eine Behandlung mit Salzsäure vor, jedoch ohne Reduktionsmittel. Die Verfasser sind offenbar der Meinung, dass diese Störung durch Kalksalze bei Fischanalysen nicht auftreten wird, und wenden ihre Salzsäurebehandlung bei diesem Material nicht an<sup>3)</sup>. Unsere folgenden Analysen zeigen aber deutlich die erwähnte Störung.

Zum Vergleich wurden die Jodbestimmungen in Fischen auch nach meinem Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom<sup>4)</sup> durchgeführt. Es empfiehlt sich, die Asche in der Quarzrinne mit Bisulfit und Salzsäure zu reduzieren, damit sich keine Jodate der Bestimmung entziehen. Wegen des hohen Jodgehaltes der Fischprodukte ist aber die einfachere Zerstörung nach von Fellenberg in offener Schale ohne grosse Verluste möglich. Die Ergebnisse sind hier als  $\gamma$  Jod je  $g$  Trockensubstanz mitgeteilt.

### Analyse eines Musters Schellfisch.

Der Fisch wurde am 21. November 1930 auf 46° NB und 3° ÖL gefangen und sofort nach Eingang in einer Fischmehlfabrik zermahlen. Das Muster ist vielleicht einige Zeit der Luft ausgesetzt worden und war verdorben. Wassergehalt 79,0%.

a) *Verfahren nach J. F. Reith*<sup>4)</sup> (Best. 1): 5  $g$  Fisch wurden mit ein wenig verdünnter Pottaschelösung gemischt und getrocknet. Die getrocknete Substanz wurde zur Förderung der Verbrennung mit 3  $g$

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **39**, 85 (1900).

<sup>2)</sup> Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 272 (1929); vergl. diese Ztschrft **81**, 418 (1930).

<sup>3)</sup> G. Lunde, J. Böe und K. Closs, Journ. du Conseil internat. pour l'explor. d. l. mer. **5**, 216 (1930).

<sup>4)</sup> Biochem. Ztschrft. **216**, 249 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 431 (1930). Biochem. Ztschrft. **224**, 223 (1930).

Weizenmehl gemischt und im Sauerstoffstrom verbrannt. Gefunden 32,6  $\gamma$  (Jod je g Trockensubstanz).

b) *Verfahren nach von Fellenberg. Bestimmung des alkohollöslichen Jods in der Asche:* 20 g Fisch wurden mit 5 ccm Kalilauge (1:1) und Alkohol verseift. Die Flüssigkeit enthielt einen Niederschlag von Kalksalzen.

$\alpha$ ) Von der gut durchgeschüttelten, nicht filtrierten Lösung wurde ein Zehntel verascht und die Asche mit Alkohol ausgezogen. Im Auszug gefunden (Best. 2): 1,7  $\gamma$ .

$\beta$ ) Die Fischlösung wurde filtriert. Nach einer gesonderten Bestimmung enthielt der Niederschlag nur 2% des gesamten Jods. Von der filtrierten Lösung wurde ein aliquoter Teil verascht usw. Im Alkoholauszug gefunden (Best. 3 und 4): 28,0  $\gamma$  und 29,2  $\gamma$ .

c) *Verfahren nach von Fellenberg. Bestimmung des alkoholunlöslichen Jods in der Asche:*

$\alpha$ ) Die bei Best. 2 ausgezogene Salzmasse wurde reduziert und aufs neue extrahiert. Gefunden 26,0  $\gamma$ .

$\beta$ ) Auf dieselbe Weise in den Rückständen von Best. 3 und 4 gefunden: 0,6  $\gamma$  und 0,7  $\gamma$ .

Insgesamt gefunden bei Best. 2, 3 und 4: 27,7  $\gamma$ , 29,2  $\gamma$  und 30,5  $\gamma$ . Die beiden letztgenannten Werte wurden mit Rücksicht auf den abfiltrierten Niederschlag um 0,6  $\gamma$  erhöht. Die erwähnte Störung durch Kalksalze tritt beim Vergleich der Bestimmungen  $\alpha$  und  $\beta$  deutlich hervor.

#### Analyse Fischmehl A (Wassergehalt 16,0%).

a) *Verfahren nach Reith:* nicht ausgeführt.

b) *Verfahren nach von Fellenberg. Bestimmung des alkohollöslichen Jods in der Asche:* 2 g Fischmehl wurden mit 5 ccm Kalilauge (1:1) und Alkohol verseift. Der abfiltrierte Niederschlag enthielt 1,0% des gesamten anwesenden Jods. Die filtrierte Lösung wurde unter Zusatz von ein wenig KOH verascht usw. Im Alkoholauszug gefunden (Best. 5 und 6): 38,1  $\gamma$  und 41,3  $\gamma$ .

c) *Verfahren nach von Fellenberg. Bestimmung des alkoholunlöslichen Jods in der Asche:* In den reduzierten Rückständen der Best. 5 und 6 gefunden: 3,1  $\gamma$  und 1,8  $\gamma$ .

Insgesamt gefunden (Jodgehalt des Niederschlags einbegriffen): 41,6  $\gamma$  und 43,5  $\gamma$

#### Analyse Fischmehl B (Wassergehalt 7,5%).

a) *Verfahren nach Reith.* 1 g Fischmehl wurde mit 5 g Weizenmehl gemischt und verbrannt. Gefunden (Best. 7): 31,7  $\gamma$ .

b) *Verfahren nach von Fellenberg. Bestimmung des alkohollöslichen Jods in der Asche:* Die verseifte Masse wurde unfiltriert verwendet. Best. 8 und 9 gefunden: 2,2  $\gamma$  und 3,7  $\gamma$ .

c) *Verfahren nach von Fellenberg. Bestimmung des alkohol-unlöslichen Jods in der Asche:* In den reduzierten Rückständen von Best. 8 und 9 gefunden 30,5  $\gamma$  und 27,1  $\gamma$ .

Insgesamt gefunden 32,7  $\gamma$  und 30,8  $\gamma$ .

Bei diesen Analysen von Fischmehl B verursachen also die Kalksalze wieder Jodatbildung. Bei Fischmehl A hat die Filtration diese Störung beseitigt.

Die Fischmehle wurden beide aus dem hier besprochenen Fischmuster durch Trocknen hergestellt, Fischmehl A durch sofortiges Trocknen im Vakuum; Fischmehl B wurde erst an der Luft und darauf im Vakuum getrocknet. Aus den erhaltenen Werten ist ersichtlich, dass der Fisch und auch das Fischmehl B an der Luft Jod verloren haben.

### **Zusammenfassung.**

Bei der Veraschung von Fischprodukten mit Kalilauge entstehen leicht Jodate, wodurch die übliche Jodbestimmungsmethode zu Fehlresultaten führt. Eine Reduktion der Asche ist deshalb notwendig.

---

## **Bestimmung des Nitratstickstoffs.**

Von

**P. Grigorjeff und E. Nastaskina.**

[Eingegangen am 22. März 1933.]

Der vorliegenden Untersuchung liegt die Methode von Pelouze-Fresenius<sup>1)</sup> zu Grunde. Diese besteht im wesentlichen in folgendem:

Die Einwage der nitrathaltigen Substanz wird – in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre – nach Zugabe von Eisenchlorür in salzsaurer Lösung so lange erwärmt, bis der gesamte fünfwertige Stickstoff in zweiwertigen umgewandelt ist. Der Überschuss an Eisenchlorür wird mittels Permanganats zurücktitriert; die verbrauchte FeCl<sub>2</sub>-Menge rechnet man schliesslich auf Nitratstickstoff um.

Da Eisenchlorürlösung sich zersetzt, so empfiehlt es sich, für jede Bestimmung eine gesonderte Einwage von reinem Eisendraht – nach Bestimmung seines Eisengehalts – in Salzsäure zu lösen, wobei durch den Kolben ein CO<sub>2</sub>-Strom zu leiten ist. Das erforderliche häufige Abwägen spricht unzweifelhaft gegen diese Methode; ebenso die Unbeständigkeit der FeCl<sub>2</sub>-Lösung, sowie die Notwendigkeit, eine recht beträchtliche Menge von MnSO<sub>4</sub> einzuführen. Dafür spricht die sehr befriedigende Genauigkeit der Ergebnisse bei einem beliebigen Nitratstickstoffgehalt in der untersuchten Substanz.

---

<sup>1)</sup> R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I, S. 519 (1875).



Um die Mängel der Pelouze-Fresenius-Methode zu beheben und das Verfahren den Anforderungen der analytischen Praxis so weit wie möglich anzupassen, haben wir einige Änderungen vorgenommen, welche die Genauigkeit der Ergebnisse in keiner Weise beeinträchtigen.

Anstatt metallisches Eisen wiederholt abzuwägen, verwenden wir eine Lösung des Mohrschen Salzes  $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  von bekanntem Eisengehalt; dadurch wird die analytische Arbeit bedeutend vereinfacht und beschleunigt<sup>1)</sup>. Nach unseren Beobachtungen werden die Nitrate in salzsaurer, wie auch in schwefelsaurer Lösung durch dieses Salz leicht und schnell reduziert; die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in beiden Fällen durchaus befriedigend. Die schwefelsaure Lösung sichert aber grössere Beständigkeit des Ferrosalzes und macht die Zugabe von  $\text{MnSO}_4$  im weiteren überflüssig. Wir empfehlen somit in folgender Weise zu verfahren:

Ein Kolben mit rundem Boden und langem Hals wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit zwei Gasableitungsröhren versehen. Zunächst wird einige Minuten lang ein  $\text{CO}_2$ -Strom hindurchgeschickt. Dann wird das Ableitungrohr, welches dicht unter dem Stopfen endet, mit einem Kautschukröhrchen versehen und dessen Ende in Wasser getaucht; dadurch wird der Kolbeninhalt von der Aussenluft abgeschnitten; durch das andere Rohr, welches fast bis auf den Kolbenboden reicht, wird dann wiederum  $\text{CO}_2$  eingeleitet.

Nachdem die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängt worden ist, werden in den Kolben schnell eine abgemessene Menge der 0,1 n-Lösung des Mohrschen Salzes, 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und die Einwage der zu untersuchenden Substanz eingeführt, gleichgültig, ob in Lösung oder als festes Salz. Nachdem der Kolben mittels Stopfens geschlossen ist, wird das Durchleiten von  $\text{CO}_2$  fortgesetzt und auf einem Asbestdrahtnetz gelinde erwärmt, bis das Sieden beginnt; dieses wird fortgesetzt, bis die braune Färbung restlos verschwunden ist.

Die Reaktion der Nitrate verläuft gemäß der Gleichung:  

$$2 \text{KNO}_3 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{FeSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO} + 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3.$$
 Das Ende der Reaktion erkennt man an der grünlichgelben Färbung; ist diese aufgetreten, so wird die Flamme weggenommen und der Kolbeninhalt abgekühlt, wobei  $\text{CO}_2$  hindurchgeleitet wird. Die erkaltete Flüssigkeit bringt man in ein geräumiges Becherglas, gibt 200 *ccm* Wasser hinzu und titriert, wie üblich, mittels 0,1 n-Permanganatlösung. Die Anzahl der verbrauchten *ccm* muss mit 0,000467 multipliziert werden, um den Gehalt der untersuchten Substanz an Nitratstickstoff in Gewichtseinheiten auszudrücken.

<sup>1)</sup> Den Ersatz des Eisendrahtes durch Ferrosulfat hat bereits R. Fresenius a. a. O. S. 521, vorgeschlagen. Die Schriftleitung.

Um eine 0,1 n-Lösung des Mohrschen Salzes herzustellen, löst man 39,2 g  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 900 ccm Wasser und 100 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [D 1,84]. Der Titer wird auf 0,1 n- $\text{KMnO}_4$ -Lösung eingestellt.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach dieser abgeänderten Methode erfordert insgesamt 50—60 Minuten. Sie kann gleichzeitig in 8—10 Kolben ausgeführt werden, die von einer Quelle aus mit  $\text{CO}_2$  gespeist werden; darunter leidet die Genauigkeit der Bestimmung keineswegs, falls nicht andere Fehlerquellen vorliegen.

Die Pelouze-Methode ist in der obigen Abänderung in schwefelsaurer Lösung von uns an chemisch reinem  $\text{KNO}_3$ , an technischem Natronsalpeter, an Ammoniakaten und mehreren anderen Nitratstickstoff enthaltenden Stoffen geprüft worden. Dabei schwankte der N-Gehalt in recht weiten Grenzen, — von Zehnteln bis zu Tausendsteln eines Grammes. Die folgende Tabelle 1 beweist, dass die Ergebnisse von durchaus befriedigender Genauigkeit sind. In den meisten Fällen liegt das Ergebnis zu hoch, vermutlich weil sich ein geringer Teil des Ferrosalzes oxydiert.

Tabelle 1.

| Substanz        | Einwage<br><i>g</i> | Gefunden<br><i>g</i>  | Unterschied<br><i>g</i> |
|-----------------|---------------------|---|-------------------------|
| $\text{HNO}_3$  | 2,857               | $\left\{ \begin{array}{l} 2,898 \\ 2,877 \end{array} \right\}$          | + 0,030                 |
| $\text{NaNO}_3$ | 1,262               | $\left\{ \begin{array}{l} 1,281 \\ 1,281 \end{array} \right\}$          | + 0,019                 |
| $\text{NaNO}_3$ | 2,525               | $\left\{ \begin{array}{l} 2,507 \\ 2,507 \end{array} \right\}$          | — 0,018                 |
| $\text{KNO}_3$  | 1,0043              | $\left\{ \begin{array}{l} 0,9960 \\ 0,9960 \end{array} \right\}$        | — 0,0083                |
| $\text{KNO}_3$  | 0,1000              | $\left\{ \begin{array}{l} 0,101 \\ 0,102 \\ 0,102 \end{array} \right\}$ | + 0,0015                |

In salzsaurer Lösung ergaben sich Zahlen von der gleichen Ordnung, nur meist etwas höhere (Tab. 2).

Tabelle 2.

| Substanz       | Einwage<br><i>g</i> | Gefunden <i>g</i><br>in $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung          | Gefunden <i>g</i><br>in $\text{HCl}$ -Lösung                     |
|----------------|---------------------|--|--|
| $\text{KNO}_3$ | 0,0100              | $\left\{ \begin{array}{l} 0,0102 \\ 0,0102 \end{array} \right\}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,0107 \\ 0,0107 \end{array} \right\}$ |
| $\text{KNO}_3$ | 0,0050              | $\left\{ \begin{array}{l} 0,0051 \\ 0,0051 \end{array} \right\}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,0057 \\ 0,0057 \end{array} \right\}$ |

Die Tabelle 3 bietet einen Vergleich zwischen der von uns angewendeten Bestimmungsart und der Methode Devarda; wie ersichtlich, stimmen die Ergebnisse in den meisten Fällen gut überein.

Tabelle 3.  
N-Gehalt (in %), ermittelt nach der Methode

| Substanz  | Pelouze-Fresenius<br>in $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung | Devarda       | Theoretisch |
|---|---|---------------|-------------|
| Ammoniakat  | 1,56 und 1,54   | 1,76          | —           |
| „   | 13,48 „ 13,45   | 13,43         | —           |
| „   | 4,42 „ 4,50   | 4,43          | —           |
| „   | 3,50, 3,53 und 3,70                                     | 3,85 und 3,55 | —           |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 11,88 und 11,93   | 12,18         | 11,86       |

Auf Grund von Vorversuchen und vielen Einzelbestimmungen des Nitratstickstoffs in verschiedenen Materialien sind wir zu dem Ergebnis gelangt, dass die Methode Pelouze-Fresenius in der von uns abgeänderten Form sehr genaue und in jeder Hinsicht annehmbare Resultate ergibt. Wir können sie nicht nur für einzelne Kontrollbestimmungen, sondern auch für die laufende analytische Arbeit empfehlen; im letzteren Fall ist es erforderlich, eine Reihe von Glaskolben so mit der  $\text{CO}_2$ -Bombe zu verbinden, dass der Gasstrom sie nacheinander durchstreicht.

Falls die zu untersuchende Substanz Chloride enthält und die Bestimmung mittels des Mohrschen Salzes in schwefelsaurer Lösung ausgeführt wird, ist es erforderlich, vor dem Titrieren mit  $\text{KMnO}_4$  Mangan-sulfatlösung hinzuzufügen.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchung hat sich ergeben, dass es möglich ist, zum Zweck einer Massenanalyse die Apparatur zu vereinfachen, ohne die Genauigkeit der Bestimmung zu beeinträchtigen. Es kann nämlich die Stahlbombe oder der Kippapparat durch ein Bunsen-ventil ersetzt werden; da aber dadurch eine — wenn auch nur geringe — Oxydation des Eisensalzes ermöglicht wird, so muss die Bestimmung in der folgenden — unwesentlich abgeänderten — Weise ausgeführt werden.

Nachdem der Erlenmeyerkolben mit einem Bunsenventil versehen ist, wird die Einwage oder die abgemessene Menge der zu untersuchenden Substanz hineingegeben, dann werden 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$ , 25–50 ccm 0,1 n-Lösung des Mohrschen Salzes und einige Stückchen Marmor zugesetzt. Der Kolben wird auf einem Asbestdrahtnetz so erhitzt, dass der Inhalt in etwa 10 Minuten ins Sieden gerät. Die hierbei freiwerdende Kohlensäure verdrängt die Luft im Kolben und macht somit eine irgend nennenswerte Oxydation des Ferrosalzes unmöglich.

Nach 35–40 Minuten langem Kochen öffnet man den Stopfen mit dem Ventil leicht und gibt dabei noch einige Stückchen Marmor hinzu.

Dann lässt man bei geschlossenem Kolben abkühlen, verdünnt mit Wasser und titriert in üblicher Weise mit Permanganat.

Wiederholte Bestimmungen haben sehr befriedigende Zahlen ergeben. Die Vorteile dieser weiteren Abänderung der Pelouze-Fresenius-Methode — Vereinfachung der Apparatur und Erleichterung der Massanalyse — sind recht ansehnlich, besonders da, wo es sich um kleinere Laboratorien handelt oder an Arbeitskraft zu sparen ist.

---

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

E. Einecke.

Neuere Arbeiten über seltene Metalle<sup>1)</sup>. Die wissenschaftliche Erforschung sowohl, als auch die teils schon erfolgte, teils noch in Aussicht stehende technische Anwendung der seltenen Metalle, etwa in Legierungen oder Katalysatoren, machen es in gleichem Maß notwendig, rationelle Verfahren zu ihrer Reindarstellung auszuarbeiten. Deren Nachprüfung setzt aber die oft noch mangelnde, beste Kenntnis des analytischen Verhaltens in qualitativer und in quantitativer Beziehung voraus. Letzterer ist angesichts der Kostbarkeit einer Reihe der im Folgenden behandelten Metalle noch eine besondere Bedeutung zuzumessen. Im vergangenen Jahrzehnt sind auf diesem schwierigen, immer noch zu wenig gepflegten Gebiet weitere wichtige Ergebnisse erzielt worden<sup>2)</sup>.

*Ein spezifisches Reagens auf Caesium* wurde von H. Graveststein<sup>3)</sup> in einer Lösung von Natrium-Silber-Jodid gefunden. Es werden 5 g AgNO<sub>3</sub> in 20 ccm Wasser gelöst und mit 20—21 g NaJ versetzt. Ein kleiner Tropfen dieses Reagenses wird mit wenig von dem auf Caesium zu prüfenden Chlorid und nach dessen Lösung mit einem Tropfen 96%igen Alkohols versetzt. Dabei entsteht ein schwach gelblichweisser Niederschlag von dünnen Nadeln, die zum Teil x-Form bilden. Rubidium, Kalium und Lithium reagieren unter diesen Bedingungen nicht. Die beim Verdünnen der Reagenslösung manchmal auftretende Trübung rührt von AgJ her, beim Konzentrieren verschwindet sie wieder. Es liessen sich noch 0,16 γ Cs erkennen. — Das Verhältnis Cs:Rb kann 1:10 betragen. Bei grösseren Rubidiumkonzentrationen ist es ratsam, das Caesiumchlorid mittels Alkohols zu extrahieren und dadurch anzureichern, was wegen seiner doppelt so grossen Löslichkeit (20 mg je ccm) möglich ist. Bei dem viel weniger löslichen KCl (1 mg je ccm) ist dies noch erfolgreicher durchführbar. — Nach einer unverbindlichen Analyse hat der Niederschlag die Zusammensetzung 2 AgJ. CsJ. —

---

<sup>1)</sup> Bericht „Analytische Physik und Chemie des Rheniums“ vergl. diese Ztschrft. 90, 127 und 215 (1932). — <sup>2)</sup> Es sei auf die früheren Berichte über seltene Metalle in dieser Zeitschrift verwiesen. — <sup>3)</sup> Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 135 (1930).



Eine Erkennung von Caesium, Rubidium und Kalium nebeneinander mit Platinchlorwasserstoffsäure<sup>1)</sup> ist nicht einwandfrei durchführbar, da die Unterschiede in den Grössen der Kryställchen nicht immer genügend sind. Es lassen sich nur Kalium und Rubidium oder Caesium nebeneinander erkennen, wenn bestimmte Konzentrationen eingehalten werden. Die neue Reaktion ist daher eine wertvolle Ergänzung.

Die *analytische Chemie des Galliums* ist ausser von seinem Entdecker F. Lecoq de Boisbaudran<sup>2)</sup> wenig gepflegt worden. Die vorliegenden Ergebnisse sind nicht befriedigend, da keine reinen Galliumsalze und auch nur ungenügende Hilfsmittel zur Verfügung standen. Es ist daher sehr zu begrüßen, dass L. Moser und A. Brukl<sup>3)</sup>, sowie S. Ato<sup>4)</sup> sich der Mühe unterzogen haben, die vorhandene Lücke zu schliessen.

Gallium verhält sich in der dreiwertigen Form ganz ähnlich wie Aluminium, dessen Hydroxyd aber stärker zu sein scheint. Seine Salze sind infolgedessen weitgehend hydrolytisch gespalten. Das Hydroxyd wird in überschüssigen starken Basen, ebenfalls in Ammoniak beachtlich gelöst. Schwefelwasserstoff fällt das Gallium auch in sehr schwachen Säuren nicht. Von besonderem analytischen Interesse ist die von Lecoq de Boisbaudran aufgefundene Fällbarkeit des Galliums mit  $K_4[Fe(CN)_6]$  aus salzsaurer Lösung als  $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ , die eine gewisse Trennung von Aluminium erlaubt. Verschiedene seltene Erden und andere Metalle bilden in saurer Lösung aber ebenfalls Niederschläge, sodass der Wert dieser Reaktion beschränkt ist.

Moser und Brukl verwendeten für ihre Untersuchungen metallisches Gallium von A. Hilger Ltd., London, das nach der spektroskopischen Prüfung 0,16% Indium, 0,10% Zink und 0,01% Blei, insgesamt 0,27% Verunreinigung enthielt. — Im allgemeinen Analysengang fällt das Gallium in der Schwefelammoniumgruppe als weisses schleimiges Hydroxyd  $Ga(OH)_3$  mit den Oxydhydraten von Al, Cr, Be, Ti, Zr, Ce, Th und den seltenen Erden, Ta und Nb, sowie den Sulfiden von Fe, Zn, Ni, Co, Mn, In und Tl. Wichtig ist in der Praxis vor allem die Trennung von Zn, Pb, Fe, Al und In, die das Gallium fast regelmäßig begleiten. Die Scheidung von den zweiwertigen Metallen nach der Bariumcarbonatmethode muss, um Fehler durch Adsorption hintanzuhalten, mehrmals durchgeführt werden, wobei sich Verluste, die infolge von Adsorption durch das Bariumcarbonat entstehen, garnicht vermeiden lassen. In Abwesenheit von Chrom lässt sich die Acetatmethode anwenden, bei der basisches Galliumacetat erhalten wird.

Zunächst sei über die Möglichkeiten der gewichtsanalytischen Bestimmung des Galliums berichtet. Alleinige Wägungsform ist das Gallium(3)-oxyd, das durch starkes Glühen von  $Ga(NO_3)_3$  oder  $Ga_2(SO_4)_3$  im Porzellan- oder Quarztiegel zu erhalten ist. Platintiegel

<sup>1)</sup> H. Behrens und P. D. C. Kley, Anleitung zur mikrochemischen Analyse S. 38 (1899). — <sup>2)</sup> Compt. rend. **81**, 493, 1110 (1875); **82**, 162, 1036, 1098 (1876); **83**, 611, 636, 663, 824, 1044 (1876); vergl. diese Ztschrft. **16**, 240 (1877). — <sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. **50**, 181 (1928). — <sup>4)</sup> Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **14**, 35 (1930).

dürfen nicht verwendet werden, da in diesen eine teilweise Reduktion erfolgt. Da  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  hygroskopisch ist, muss man für rasche Wägung besorgt sein. Es wird bemerkt, dass  $\text{GaCl}_3$  mit den Wasserdämpfen einer salzsäuren Lösung nicht flüchtig ist, was auch E. H. Swift<sup>1)</sup> bestätigte.

Die Fällung mit Ammoniak ist für genaue Bestimmungen unbrauchbar. Die Löslichkeit von  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  beträgt beispielsweise in  $[0,01\text{ m-NH}_4\text{OH} + 0,032\text{ m}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ -Lösung 57,4 mg je Liter. Allenfalls lässt sich so arbeiten, dass die freie Säure bis auf einen geringen Rest verdampft und alsdann mit einem sehr kleinen Überschuss von 0,05—0,02 n-Ammoniak gefällt wird. Man wäscht mit heissem Wasser aus und verglüht. Die Löslichkeit von  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  in reinem Wasser von 20° beträgt 1 mg je Liter, sie ist grösser als die von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , die G. Jander bei 15° zu 0,6 mg je Liter fand. In Gegenwart von Ammonsalzen steigt sie an, in  $\frac{1}{25}\text{ m}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung schon auf 5,2 mg je Liter. Galliumhydroxyd fällt zunächst schleimig aus, wird aber durch Alterung des Kolloids bald gröber und gut filtrierbar.

Hydrolysemethoden: Fällungen mit Ammoniumacetat sind unvollständig; ist dessen Konzentration gross, so bleibt das Gallium vermutlich als komplexes Ion in Lösung; ist sie gering, so findet zwar eine Fällung statt, die aber günstigenfalls 90% beträgt. Besser geeignet ist das Verfahren von L. E. Porter und Ph. E. Browning<sup>2)</sup>, die mit Ammoniumsulfid Erfolge erzielten;  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  schied sich in dichter Form ab. Moser und Brukl gelang schliesslich eine quantitative Bestimmung des Galliums mit einem Gemisch von Kaliumchlorid und Kaliumbromat in Gegenwart von Sulfat-Ionen, wobei eine bleibende Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 0,5 n eingehalten wird. Sind keine Sulfat-Ionen zugegen, so wird die Fällung bei  $[\text{H}^+] = 0,02\text{ n}$  vollständig, wenn auf ein kleines Volumen eingedampft wird. In der Ausführung zeigten sich aber Filtrationsschwierigkeiten des sehr feinkörnigen Niederschlags, der selbst von gehärteten Filtern nicht zurückgehalten wird. Ausserdem ist  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  in dieser Form schwer säurelöslich, sodass eine Umfällung zwecks Entfernung eingeschlossener Alkalis mühsam ist.

Sehr zufriedenstellende und zugleich leicht erreichbare Resultate lassen sich aber erhalten, wenn man sich der Fällung mit Tannin bedient, das, im wesentlichen als negativ geladenes Hydrosol vorhanden, mit dem positiv geladenen, durch Hydrolyse entstehenden Dispersoid von Galliumoxydhydrat eine sehr feste Adsorptionsverbindung liefert. Die an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  etwa 2%ige, schwach essigsäure Lösung wird in der Siedehitze unter Rühren tropfenweise mit einer zur Fällung ausreichenden 10%igen Lösung von Tannin versetzt. Die in bezug auf Gallium zehnfache Gewichtsmenge an Tannin ist im allgemeinen genügend, sie soll aber bei sehr wenig Gallium nicht unter 0,5 g sinken, da sonst das Absitzen des Niederschlags zu lange dauert. Wegen der voluminösen Beschaffenheit des Niederschlags darf höchstens 0,1 g

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2375 (1924); vergl. diese Ztschrift. **66**, 466 (1925). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1491 (1919).

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  zur Auswage kommen. Das Waschwasser enthält etwas  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und einige Tropfen Essigsäure. Das gelbe Filtrat muss klar sein. Nach dem Trocknen werden Filter und Inhalt im Porzellan- oder Quarztiegel zu rein weissem Oxyd ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) verascht. Ist  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugegen gewesen, so muss dieses völlig ausgewaschen werden, da sonst Verluste durch flüchtiges Chlorid ( $\text{GaCl}_3$ ) unvermeidlich sind.

Trennungen: Obwohl Gallium in saurer Lösung nicht mit Schwefelwasserstoff ausfällt, wird es von den Sulfiden, und zwar als Oxydhydrat mitgerissen. Dies mag der Grund sein, weshalb es bei Mineralanalysen nicht so oft gefunden wird als nach seinem Vorkommen, namentlich in sulfidischen Erzen, zu erwarten ist. Von Salpetersäure wird es neben den übrigen löslichen Sulfiden aufgenommen.

Es wurde die Trennung des Galliums von Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel, Mangan, Beryllium und Thallium mittels Gerbsäure (Tannin) durchgeführt. Die genannten Metalle, von denen das Gallium getrennt werden soll, bilden in essigsaurer Lösung keine schwerlöslichen Adsorptionsverbindungen mit dem Reagens. Bei einmaliger Fällung werden die Galliumwerte, wenn diese mehr als 0,5 g betragen, infolge von Adsorptionen durch den amorphen Niederschlag zu gross. Man muss deshalb den Niederschlag in Salzsäure lösen und die Fällung wiederholen. Eine Braunfärbung der Filterspitze durch oxydiertes Tannin ist kein Anlass zu Besorgnis; man erhält nach dem Glühen reinstes Oxyd ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). — Ist der Galliumgehalt der Lösung beträchtlich, so nimmt man, um die langwierige Verarbeitung des grossen Niederschlages, der sich nur unvollkommen auswaschen lassen würde, zu umgehen, zweckmäßig die Hauptfällung nach der Acetatmethode doppelt vor und schlägt das in Lösung verbliebene Gallium mit Tannin nieder.

1. Trennung von Gallium und Zink. Gallium ist am häufigsten mit Zink vergesellschaftet, weshalb sowohl für analytische als auch für präparative Zwecke Verfahren zu ihrer Trennung notwendig sind. Mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ist das Ziel nicht erreichbar, da beide Metalle in saurer Lösung gefällt werden. Das älteste Verfahren von Lecoq de Boisbaudran, nach dem in heisser salzsaurer Lösung mit Kupferhydroxyd ein Gemisch der Oxydhydrate von Gallium und Kupfer erhalten wird, kommt auch nicht weiter in Betracht, da es erst nach mehrfacher Wiederholung vollständig ist und dann noch die Trennung des Galliums von Kupfer notwendig macht. Gerbsäure gestattet hingegen bei zweimaliger Fällung eine vollständige Trennung der in Frage stehenden Elemente. Die schwach saure Lösung wird mit Ammoniumacetat versetzt, sodass sie 1% Essigsäure enthält. Stark saure Lösungen werden vorher mit Ammoniak neutralisiert. Auf 100 ccm werden 2 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zugegeben; nach dem Erhitzen bis zum Sieden wird mit 10%iger Tanninlösung gefällt. Die zugesetzte Gerbsäure soll 10mal so viel betragen als das zu erwartende Gewicht von  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ . Es wird mit heissem, etwas ammoniumnitrat- und essigsäurehaltigen Wasser gewaschen. Im Filtrat wird das Zink bestimmt. Beim etwaigen Eindampfen können sich braune Flocken von Oxydationsprodukten des

Tannins abscheiden. Wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, so ist das Zinksulfid daher braun gefärbt. Durch Glühen oder Abrauchen mit Schwefelsäure lassen sich diese Verunreinigungen gänzlich entfernen. Einige Analysen fielen wie folgt aus:

| Gegeben                      |                        | Gefunden                     |                      |
|------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{ZnSO}_4$<br>g   | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{ZnSO}_4$<br>g |
| 0,0236                       | 0,3004                 | 0,0234                       | 0,3000               |
| 0,0118                       | 0,3004                 | 0,0120                       | 0,3007               |
| 0,0944                       | 0,3004                 | 0,0948                       | 0,2998               |
| 0,0047                       | 20,0<br>krystallisiert | 0,0049                       | —                    |

2. Trennungen von Gallium und Cadmium. Die Trennung ist durchführbar mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in stark salzsaurer (9—12%iger) Lösung. Der Niederschlag von  $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  wird in Kalilauge gelöst und die Fällung wiederholt. Alsdann ist die Trennung des Galliums vom Eisen vorzunehmen, ein Nachteil des Verfahrens, der offensichtlich ist. — Mittels Kupferhydroxyds lässt sich die Scheidung ebenfalls wie von Zink auf dem bekannten, umständlichen Weg erzielen.

Das Tanninverfahren wird in derselben Weise angewendet, wie es bei der Zink-Gallium-Trennung besprochen wurde. Das Cadmium wurde als Sulfid gefällt, dieses in einen Glassintertiegel gebracht und in Salpetersäure gelöst; nach dem Eindampfen, Trocknen und Verglühen der organischen Substanz im Porzellantiegel wurde der Rückstand mit Schwefelsäure oder einem Gemisch von zwei Teilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und einem Teil  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  abgeraucht und als  $\text{CdSO}_4$  gewogen. Es folgen einige Belege über den Grad der Genauigkeit dieses Verfahrens.

| Gegeben                      |   | Gefunden                     |                      |
|------------------------------|---|------------------------------|----------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{CdSO}_4$<br>g                              | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{CdSO}_4$<br>g |
| 0,0200                       | 0,2456  | 0,0202                       | 0,2460               |
| 0,0100                       | 0,2456  | 0,0102                       | 0,2459               |
| 0,1000                       | 0,2456  | 0,1003                       | 0,2460               |
| 0,0020                       | 20,0 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$<br>krystallisiert | 0,0021                       | —                    |

3. Auch die Trennung des Galliums von Kobalt und Nickel erfolgt in der gleichen Weise mit Tannin wie die von Zink und Cadmium. Das  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Verfahren ist hier garnicht anwendbar, wogegen sich mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  arbeiten liesse. — Kobalt und Nickel werden aus den Filtraten der Tanninfällung als Sulfide gefällt. Die Niederschläge werden zweimal mit  $\text{HNO}_3$  eingedampft, um die organische Substanz zu zerstören und gegläht. Dann erfolgt die Umwandlung in Sulfat durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder dem Gemisch von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



## Ergebnisse:

| Gegeben                      |   | Gefunden                     |                      |
|------------------------------|---|------------------------------|----------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{CoSO}_4$<br>g                              | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{CoSO}_4$<br>g |
| 0,0252                       | 0,3477  | 0,0254                       | 0,3483               |
| 0,0084                       | 0,3477  | 0,0082                       | 0,3470               |
| 0,1000                       | 0,3477  | 0,1004                       | 0,3475               |
| 0,0034                       | 20,0 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$<br>krystallisiert | 0,0037 *                     | —                    |

\* Nach Abzug des im Kobaltnitrat enthaltenen Eisens.

| Gegeben                      |   | Gefunden                     |                      |
|------------------------------|---|------------------------------|----------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{NiSO}_4$<br>g                              | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{NiSO}_4$<br>g |
| 0,0084                       | 0,3008  | 0,0086                       | 0,3015               |
| 0,0200                       | 0,3008  | 0,0202                       | 0,3005               |
| 0,0600                       | 0,3008  | 0,0594 *                     | 0,3009               |
| 0,0034                       | 20,0 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$<br>krystallisiert | 0,0031                       | —                    |

\* Geringe Reduktion von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  durch Kohle.

4. Die Trennung des Galliums vom Mangan kann in 10%iger Salzsäure mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und auch mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  vorgenommen werden. Ferner ist es möglich, in essigsaurer Lösung durch ausfallendes Arsen-trisulfid das Galliumhydroxyd adsorptiv zu fällen. Mittels Tannins erhält man bei zweimaliger Fällung unter den beschriebenen Bedingungen einwandfreie Resultate. Das Mangan wird im Filtrat als Sulfid gefällt und als Sulfat gewogen.

## Analysenbefunde:

| Gegeben                      |                        | Gefunden                     |                      |
|------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{MnSO}_4$<br>g   | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{MnSO}_4$<br>g |
| 0,0252                       | 0,1805                 | 0,0254                       | 0,1800               |
| 0,0084                       | 0,1805                 | 0,0085                       | 0,1803               |
| 0,1008                       | 0,1805                 | 0,1009                       | 0,1809               |
| 0,0034                       | 20,0<br>krystallisiert | 0,0037                       | —                    |

5. Die Trennung von Gallium und Beryllium durch Tannin wird in 1—2%iger Essigsäure durchgeführt und ist nach doppelter Fällung quantitativ. Das Filtrat macht man ammoniakalisch, fällt das Beryllium mit Gallusgerbsäure und bringt es als  $\text{BeO}$  zur Wägung.

| Gegeben                      |          | Gefunden                     |          |
|------------------------------|----------|------------------------------|----------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | BeO<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | BeO<br>g |
| 0,0975                       | 0,1635   | 0,0977                       | 0,1632   |
| 0,0325                       | 0,0545   | 0,0326                       | 0,0549   |
| 0,0163                       | 0,6350   | 0,0165                       | 0,6348   |

6. Die Trennung von Gallium und Thallium gelingt gleich unschwer auf dem nämlichen Wege. Das Thallium wird, nachdem das Tannin mit rauchender Salpetersäure zerstört ist, als Chromat gefällt<sup>1)</sup>, am besten nach Zusatz von 10 Vol.-% Alkohol, um die Löslichkeit des Niederschlages zu verringern, die hier durch Ammonsalze begünstigt ist.

| Gegeben                      |                                | Gefunden                     |                                |
|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$<br>g |
| 0,0214                       | 0,2500                         | 0,0217                       | —                              |
| 0,0107                       | 0,1250                         | 0,0106                       | 0,1243                         |
| 0,0022                       | 0,2500                         | 0,0024                       | 0,2492                         |

L. Moser und A. Brukl<sup>2)</sup> haben ferner die schwierige Aufgabe der Trennung des Galliums von drei- und vierwertigen Metallen erfolgreich in Angriff genommen. Das ältere, meist auf Lecoq de Boisbaudran zurückgehende Schrifttum enthält teils unvollkommene, teils unrichtige Angaben, die den heutigen Forderungen, die an die Genauigkeit einer Analyse gestellt werden, keineswegs entsprechen. Als einzige Möglichkeit, Gallium von Aluminium, Chrom und zweiwertigem Eisen zu trennen, gab es unlängst nur die mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in salzsaurer Lösung, wobei  $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  ausfällt, während die anderen Metalle angeblich in Lösung bleiben. Eine gewisse Trennung nur von Chrom wird nach der Acetatmethode möglich sein, da Chrom in essigsaurer Lösung leichter Komplexsalze bildet als das Gallium.

Einen Fortschritt bedeutete das von L. M. Dennis und J. A. Bridgman<sup>3)</sup> angegebene und von E. H. Swift<sup>4)</sup> näher entwickelte Verfahren, nach dem eine Trennung von  $\text{GaCl}_3$  sowie  $\text{FeCl}_3$  von  $\text{AlCl}_3$  auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in chlorwasserstoffgesättigtem Äther möglich ist, in welchem letzteres ausfällt. Moser und Brukl, ebenfalls J. Papish und L. E. Hoag<sup>5)</sup> stellten aber unabhängig voneinander fest, dass die Ätherlöslichkeit von  $\text{GaCl}_3$  doch nicht zur vollständigen Trennung ausreichend ist. S. Ato<sup>6)</sup> hat trotzdem weitere ähnliche Verfahren entwickelt. Er studierte die Abtrennung des Aluminiums:

<sup>1)</sup> Vergl. L. Moser u. A. Brukl, Monatsh. f. Chem. **47**, 668 (1926); vergl. diese Ztschrft. **79**, 125 (1930). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **51**, 325 (1929); vergl. diese Ztschrft. **86**, 93 (1931). — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 1531 (1918). — <sup>4)</sup> a. a. O. — <sup>5)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 2118 (1928). — <sup>6)</sup> a. a. O.

1. mit einer Lösung von Acetylchlorid in Aceton,
2. durch Sättigen mit einer Mischung von Aceton und Salzsäure mit Chlorwasserstoff, sowie
3. mit einer solchen von Äther und Salzsäure mit Chlorwasserstoffgas.

1. Während  $\text{GaCl}_3$  in Acetylchlorid und Aceton löslich ist, löst sich  $\text{AlCl}_3$  in deren Mischung sehr wenig; 30 *ccm* lösten von letzterem nur 0,1—0,2 *mg*, gleichgültig ob 1,3, 15,6, 128,0 oder 767,0 *mg*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorlagen. Die Trennung von Ga und Al nach diesem Verfahren soll ausgezeichnet sein. Die Lösung der Chloride wird auf dem Wasserbad fast zur Trockne eingedampft und der Rückstand unter ständigem Rühren mit 30 *ccm* des Acetylchlorid-Acetongemisches (1:4) versetzt. Vom Ungelösten wird abgegossen und dieses dann mit 30—50 *ccm* derselben Flüssigkeit durch Dekantieren gewaschen. Das Aluminiumchlorid wird dann gelöst und wie üblich als Oxydhydrat gefällt; dieses wird gegläht und als Oxyd gewogen. Das Filtrat mit dem Galliumchlorid wird eingedampft und mit  $\text{HNO}_3$  behandelt; der Eindampfrückstand wird gegläht und als  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  gewogen.

Quantitative Trennung von Gallium und Aluminium mit  
Acetylchlorid-Aceton.

| Nr. | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |                       | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ |                       |
|-----|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
|     | gegeben<br><i>mg</i>    | gefunden<br><i>mg</i> | gegeben<br><i>mg</i>    | gefunden<br><i>mg</i> |
| 1   | 156,1                   | 156,1                 | 1,2                     | 1,3                   |
| 2   | 156,1                   | 155,9                 | 23,8                    | 23,9                  |
| 3   | 468,3                   | 468,7                 | 27,0                    | 26,6                  |
| 4   | 780,5                   | nicht<br>bestimmt     | 27,1                    | 26,4                  |

Bei 3 und 4 ist der Fehler der Galliumbestimmung zu gross, um ganz befriedigen zu können. Es konnte aber gezeigt werden, dass hier  $\text{GaCl}_3$  von  $\text{AlCl}_3$  zurückgehalten worden ist, das durch weiteres Auswaschen zu entfernen war; der Fehler sank dann auf  $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,2$  *mg*.

2. Auch in einer Mischung von je 20 *ccm* 6 n-Salzsäure und Aceton, die bei 0° C mit HCl gesättigt wird, ist  $\text{AlCl}_3$  so wenig löslich, dass eine quantitative Trennung zugänglich ist. Der Fehler kann 0,3—0,4 *mg* betragen.

Quantitative Trennung von Aluminium und Gallium mittels  
HCl-gesättigter acetonhaltiger Salzsäure.

| $\text{Al}_2\text{O}_3$ |                       | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ |                       |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| gegeben<br><i>mg</i>    | gefunden<br><i>mg</i> | gegeben<br><i>mg</i>    | gefunden<br><i>mg</i> |
| 1,72                    | 1,4                   | 27                      | 27,3                  |
| 156,1                   | 155,7                 | 27                      | 27,5                  |
| 468,3                   | 469,0                 | 27                      | 26,1                  |

3. Schliesslich kann man auch mit einer ätherhaltigen HCl-gesättigten Salzsäure arbeiten. Die Chloride werden nach dem Eindampfen bis zur Trockne mit 20 *ccm* 6 n-Salzsäure und 30 *ccm* Äther behandelt, worauf in Eiswasser mit HCl gesättigt wird. Der  $\text{AlCl}_3$ -Rückstand wird auf einem Filter gesammelt und mit 50 *ccm* der Mischung gewaschen.

Quantitative Trennung von Gallium und Aluminium mittels  
HCl-gesättigter, ätherhaltiger Salzsäure.

| $\text{Al}_2\text{O}_3$ |                       | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ |                       |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| gegeben<br><i>mg</i>    | gefunden<br><i>mg</i> | gegeben<br><i>mg</i>    | gefunden<br><i>mg</i> |
| 1,3                     | 1,1                   | 1,0                     | 1,2                   |
| 13,2                    | 12,9                  | 1,3                     | 1,5                   |
| 511,4                   | nicht<br>bestimmt     | 66,7                    | 66,2                  |

Die Verfahren 1 und 2 haben den Nachteil, dass beim Eindampfen der acetonischen  $\text{GaCl}_3$ -Lösungen schwarze Rückstände von zersetztem Aceton entstehen, die die Umwandlung in Nitrat stören, sodass 5—6mal mit konz.  $\text{HNO}_3$  abzdampfen ist. An Genauigkeit ist 1 den Verfahren 2 und 3 überlegen, bei denen die Galliumwerte zu hoch ausfallen können. Von Nachteil ist aber der hohe Preis für phosphorfrees Acetylchlorid. Stets muss beim Auswaschen des  $\text{AlCl}_3$ -Rückstandes Vorsicht walten, da dieser doch eine merkliche Löslichkeit in allen drei Agenzien besitzt.

Ist Gallium von nur wenig Aluminium zu trennen, so empfiehlt Ato das erstere mit Camphersäure zu fällen. Dabei ist zu beachten, dass in der Siedehitze zu arbeiten ist und die Fällung nach 10 Minuten beendet sein muss, da sonst auch Aluminium in den Niederschlag geht. Die zu analysierenden Lösungen werden ganz eingedampft, die Rückstände mit 10 *ccm* 6 n-Essigsäure und 100 *ccm* Wasser gelöst und dann auf dem kochenden Wasserbad mit 1—2 *g* Camphersäure gefällt. Der Niederschlag wird mit einer Mischung von 5 *ccm* 6 n-Essigsäure und 50 *ccm* Wasser gewaschen, gegläht und als  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  gewogen. Filtrat und Waschwässer werden eingedampft. Der Rückstand wird schwach gegläht, um die überschüssige Camphersäure zu zerstören und in Salzsäure gelöst. Die Aluminiumbestimmung erfolgt mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  in üblicher Weise.

Quantitative Trennung des Galliums von wenig Aluminium mittels  
Camphersäure.

| Gegeben                              |                                      | Gefunden                             |                                      | Differenz                            |                                      |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$<br><i>mg</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>mg</i> | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br><i>mg</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>mg</i> | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br><i>mg</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>mg</i> |
| 1,06                                 | 33,1                                 | 33,3                                 | 1,1                                  | + 0,04                               | + 0,2                                |
| 1,06                                 | 66,1                                 | 66,1                                 | 1,0                                  | — 0,06                               | 0                                    |
| 2,12                                 | 132,2                                | 132,0                                | 2,2                                  | + 0,08                               | — 0,2                                |
| 5,0                                  | 33,4                                 | 33,5                                 | 4,9                                  | — 0,1                                | + 0,1                                |

Sind grössere Mengen von Aluminium und Gallium zugegen, so erhält man stets sehr gute Resultate, wenn man die Verfahren 1, 2 und 3



einerseits mit der Camphersäuretrennung andererseits vereinigt. Nach den ersteren findet die Haupttrennung statt, während das letztere auch das wenige mit in Lösung gegangene Aluminium erfasst.

Das Galliumhydroxyd steht seiner Acidität nach zwischen den Hydroxyden von Aluminium und Titan. Es schien daher möglich, Trennungen auf Grund der fraktionierten Hydrolyse auszuarbeiten. Tatsächlich liess sich Gallium mit einem Bromid-Bromatgemisch quantitativ niederschlagen, war aber Aluminium zugegen, so fiel dieses auch bei wiederholter Fällung teilweise mit. — Mit Tannin in essigsaurer Lösung wurde das Aluminium ebenso wie das Gallium gefällt. Bei bestimmter Wasserstoff-Ionen-Konzentration fiel nur das Gallium aus, wenn es allein vorhanden war. Sobald Aluminium hinzukam, wurde dieses mitgerissen. — Mit dem von R. Berg eingeführten o-Oxy-chinolin ist Gallium quantitativ zu fällen; es bildet ähnlich wie Aluminium und Zink einen gelbgrünen Niederschlag. Auch hier war trotz den Verhältnissen angepasster Versuchsänderungen keine Trennung durchführbar, ein Ergebnis, das auf die grosse Ähnlichkeit zwischen Gallium und Aluminium hinweist. — Die mühsamen Versuche von Moser und Brukl wurden schliesslich gelohnt, als in dem Kupferron ein geeignetes Reagens gefunden wurde, das auch die angestrebte Trennung des Galliums von den anderen drei- und vierwertigen Metallen gestattete.

#### Trennungen mittels Kupferrons.

1. Gallium und Aluminium. Die neutrale, 0,01—0,3 g Gallium und beliebig viel Aluminium enthaltende Lösung wird mit 2 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 200—300 ccm verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 6%igen wässrigen Lösung von Kupferron versetzt, sodass auf 0,1 g Gallium 1 g Kupferron kommt. Ammonsalze stören nicht. Es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag. Oberhalb 30° bildet sich ein an den Glaswänden fest haftender Klumpen, der sich mit einem Glasstab zu einem krystallinen Brei zerdrücken lässt. Man filtriert und saugt unter Anwendung von einem Platinkonus ab. Ist das Filtrat trübe, unter Umständen erst nach 1stündigem Stehen, so wird noch etwas Reagens zugesetzt; dann wird nochmals durch dasselbe Filter abgesaugt. Der Niederschlag wird mit 2 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> chlorfrei gewaschen, im Porzellantiegel verascht und als Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewogen. Aus dem Filtrat wird nach vorhergehendem Eindampfen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur SO<sub>3</sub>-Entwicklung und darauffolgender Verdünnung das Aluminium mit Ammoniumhydroxyd, wenn viel, oder mit Tannin in essigsaurer Lösung, wenn wenig (einige Zehntel Gramm) vorhanden ist. Eine doppelte Fällung ist nur erforderlich, wenn mehr als 2 g Aluminium vorliegen. Die Analysenergebnisse sind durchaus befriedigend.

2. Die Trennung des Galliums von Chrom erfolgt in ganz der gleichen Weise. Auch hier dürfen Chloride oder Sulfate vorliegen. Die Resultate lassen ebensowenig zu wünschen übrig.

3. Die schwierige Trennung des Galliums von Indium versuchte Lecoq de Boisbaudran nach der Blutlaugensalzmethode in salzsaurer

Lösung, deren Mängel bereits bekannt sind. W. Crookes<sup>1)</sup> bediente sich des verschiedenen Verhaltens von  $\text{In}(\text{OH})_3$  und  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  gegen 1,5%ige Natronlauge, die Gallium als Gallat aufnimmt. Der Niederschlag von  $\text{In}(\text{OH})_3$  ist aber stets galliumhaltig, während sich im Filtrat Indium nachweisen lässt. Der erste Fehler ist durch Wiederholungen der Fällung zu verringern, und, um das Indium aus dem Filtrat zu bekommen, kann man sich nach einem Vorschlag von Ph. E. Browning und L. E. Porter<sup>2)</sup> der fraktionierten Krystallisation der Alaune bedienen; das schwer lösliche  $\text{CsGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  ist nach 5maliger Fraktionierung rein. Dieses umständliche Verfahren mag noch präparatives Interesse beanspruchen, für die Analyse kommt es nicht in Frage. — Sehr zustatten kommt daher das schon bei den anderen Trennungen bewährte Kupferron. Die Arbeitsvorschrift ist unverändert die gleiche. Es soll nur besonders gut ausgewaschen werden, und zwar mit kupferronhaltiger 2 n-Schwefelsäure. Ist der Indiumgehalt sehr gross, so muss die Fällung wiederholt werden. Die Trennungen gelingen gut.

4. Die Trennung des Galliums vom Uran gelang Lecoq de Boisbaudran durch Kochen der schwach sauren Lösung mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , wobei  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  mitgerissen wird. Ist das Verhältnis  $\text{Ga}:\text{U} = 1:3$ , so muss diese Arbeit 4mal geleistet werden. Einfacher kommt man auch hier mit Kupferron zum Ziel, nach der bei der Gallium-Aluminium-Trennung gegebenen Vorschrift. Es muss peinlich jede Reduktion von  $\text{U(VI)}$  zu  $\text{U(IV)}$  vermieden werden, da letzteres auch einen schwer löslichen Niederschlag mit Kupferron bildet.

Die Trennung des Galliums vom Eisen wurde von Lecoq de Boisbaudran durch 4–5malige Fällung von  $\text{Fe(III)}$  mit  $\text{KOH}$  erreicht. Bei grosser Eisenkonzentration reduzierte er zunächst mit fein verteiltem Kupfer und fällte dann das Gallium mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . — Die von W. Keil<sup>3)</sup> vorgeschlagene Anwendung der Bariumcarbonat-Methode nach vorhergehender Reduktion des Eisens ist nicht zu empfehlen, da infolge Oxydation sicher etwas Eisen mitfällt. — Auf Exaktheit hat keines dieser Verfahren Anspruch.

Moser und Bruhl machten erfolgreiche Versuche mit Natriumthiosulfat, das zur Eisen-Aluminiumtrennung oft verwendet wird. Dass die Galliumwerte für je 100 *ccm* um 2 *mg* zu niedrig werden, hat seinen Grund allem Anschein nach nicht in einer teilweisen Komplexbildung, sondern in der zu grossen Endacidität; denn die Fällung des noch Gelösten mit Tannin gelingt unter diesen Bedingungen nicht ohne weiteres, sondern erst nach einer Pufferung mit Ammoniumacetat. — Auch mit Anilin, das von W. Schoeller und W. Schrauth<sup>4)</sup> zur Aluminiumfällung herangezogen worden ist, lässt sich das restliche Gallium abscheiden.

Nach dem folgenden, schon von Berzelius zur Trennung des Eisens vom Aluminium verwendeten Verfahren lässt sich arbeiten, wenn nicht zu

1) Select Methods in Chemical Analysis. — 2) Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 126 (1921). — 3) Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 101 (1926). — 4) Chem. Ztg. **33**, 1237 (1909); vergl. diese Ztschrft. **59**, 242 (1920).

viel Eisen anwesend ist. Die Lösung der Chloride von Eisen und Gallium wird mit Weinsäure oder Sulfosalicylsäure und mit Ammoniumhydroxyd versetzt. Man fällt das Eisen mit Schwefelwasserstoff und im Filtrat das Gallium mit Tannin.

Arbeitsvorschriften: a) Wenig Gallium neben viel Eisen. Ein wegen der geringen Löslichkeit von  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  möglichst kleines Volumen einer sauren, ammoniumsalzfreien Lösung wird mit soviel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt, dass sie ganz wenig sauer bleibt und mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , das überschüssig sein soll, bis zum Verschwinden der Violettfärbung des  $\text{Fe}(\text{III})$ -Komplexes. Es wird  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht; in Pausen von 5 Minuten werden je 10 *ccm* Anilin zugegeben, um das Gallium völlig zu fällen. (Heiss filtrieren und mit heissem Wasser waschen, um alles Natrium zu entfernen!) Nach dem Trocknen werden Filter und Inhalt gemeinsam verascht, wobei durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gefärbtes  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  erhalten wird. — Eine Trübung des Filtrats rührt von in der Kälte ausgeschiedenem Anilin, aber nicht von  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  her. Der Glührückstand wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und die endgültige Trennung nach einem der beiden folgenden Verfahren ausgeführt.

b) Wenig Gallium neben wenig Eisen (Summe bis 0,3 g). Die Lösung wird bis zur schwachen Rötung und völligen Klärung mit Sulfosalicylsäure<sup>1)</sup> (1:10) und Ammoniumhydroxyd versetzt, zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt. Der  $\text{FeS}$ -Niederschlag wird abfiltriert, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -haltigem Wasser rasch gewaschen und zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verglüht. — Aus dem mit Essigsäure versetzten Filtrat wird der Schwefelwasserstoff verkocht und nach Zusatz von Ammoniumacetat das Gallium mit Tannin gefällt. Waren Alkalien in der Lösung, so muss die Fällung nach dem Lösen des Niederschlages in verdünnter Salzsäure wiederholt werden. Waschen und Verglühen erfolgen wie früher.

c) Viel Gallium neben wenig Eisen. Die neutrale Lösung wird unter Rühren langsam in eine heisse Ammoniumhydroxydlösung gegeben, wobei Eisenhydroxyd ausfällt und Gallat in Lösung bleibt. Es wird filtriert und mit heissem Wasser gewaschen. Um das adsorbierte Gallium vom Eisen zu entfernen, wird in Säure gelöst und nach b) verfahren. Schliesslich fällt man das Gallium aus den vereinigten Filtraten mit Tannin. Statt mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wird hier mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gearbeitet, da das Auswaschen von  $\text{FeS}$  so schwierig ist.

Diese nicht allzu umständlichen Verfahren gestatten eine recht gute Trennung des Galliums von dem ihm ähnlichen dreiwertigen Eisen, wovon die auf S. 121 folgenden Befunde Zeugnis ablegen.

Dass die Galliumwerte bei Anwesenheit von viel Eisen etwas zu niedrig ausfallen, dürfte daran liegen, dass bei dem grossen Volumen der Lösungen etwas  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  in Lösung bleibt. Das Verhältnis  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:5000$  wird im allgemeinen aber kaum überschritten werden.

<sup>1)</sup> Reinigung siehe L. Moser und A. Brukl, Monatsh. f. Chem. **47**, 671 (1926).

| Gegeben                 |                         | Gefunden                |                         |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ |
| <i>g</i>                | <i>g</i>                | <i>g</i>                | <i>g</i>                |
| 0,0880                  | 0,0269                  | 0,0884                  | 0,0267                  |
| 0,1760                  | 0,0538                  | 0,1769                  | 0,0537                  |
| 0,5866                  | 0,0135                  | 0,5863                  | 0,0136                  |
| $\text{FeCl}_3$         | 0,0461                  | —                       | 0,0456                  |
| 5,0                     |                         |                         |                         |
| 10,0                    | 0,0137                  | —                       | 0,0127                  |
| 20,0                    | 0,0046                  | —                       | 0,0040                  |
| 50,0                    | 0,0046                  | —                       | 0,0038                  |

Zur Trennung des Galliums von Titan, Zirkon und Thorium bediente sich A. Brukl<sup>1)</sup> weiterhin des Kupferrons in schwach saurer Lösung und der Phenylarsinsäure, die von A. C. Rice, H. C. Fogg und C. James<sup>2)</sup> eingeführt worden ist. Selenige Säure, die C. James und M. M. Smith<sup>3)</sup> verwendeten, erwies sich als wenig brauchbar, da Gallium zum Teil mit in den Niederschlag geht. Die von Lecoq de Boisbaudran geübte Trennung von Gallium und Titan mit Kalilauge, in der ersteres löslich ist, muss 4—5mal wiederholt werden, um galliumfreies Titan zu erhalten. Rascher kommt man mit einer 2fachen Sodaschmelze zum Ziel, die eine sehr weitgehende Reingewinnung des Galliums ermöglicht. Da sulfidische Erze aber im allgemeinen nur wenig Titan enthalten, wird man in den meisten Fällen mit Kupferron erfolgreich arbeiten.

Arbeitsvorschriften: 1. Trennung des Galliums vom Titan.  
a) Mit Kupferron. Saure Lösungen werden mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumoxalat und soviel Oxalsäure versetzt, dass die Lösung in bezug auf diese n wird. Man fällt mit Kupferron, filtriert mit Platinokonus, wäscht mit n-Oxalsäure aus und verglüht zu  $\text{TiO}_2$ . Das Filtrat wird mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Rauch eingengt, wodurch das Kupferron und die Oxalsäure zerstört werden. Nun wird das Gallium aus 1,5 n-schwefelsaurer Lösung nach der bekannten Vorschrift mit Kupferron gefällt (s. S. 118). Vorher prüft man mit  $\text{KMnO}_4$ , ob noch  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden ist und zerstört den Überschuss des ersteren mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Falls man nicht mehr als 0,1 g Titan zu fällen hat, soll bereits die einmalige Trennung gute Werte geben. Belege sind nicht mitgeteilt.

b) Mit Phenylarsinsäure. Die Oxyde werden mit der 8—10fachen Menge Soda aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, heiss gelöst, wobei Natriumgallat in Lösung geht. Aus dem titanfreien Filtrat wird das Gallium nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Kupferron gefällt. War der Galliumgehalt gross, so muss der Aufschluss wiederholt werden. — Die Titansäure soll in 50%iger

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **52**, 253 (1929). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 895 (1926); vergl. diese Ztschrft. **73**, 431 (1928). — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1764 (1920); vergl. diese Ztschrft. **66**, 121 (1925).



Schwefelsäure gelöst werden. Nach dem Verdünnen auf 2 n wird mit 10—15 g Ammoniumsulfat versetzt und das Titan in der Siedehitze mit der 5fachen Menge Phenylarsinsäure, die als 10%ige Lösung angewendet wird, gefällt. Die Filtration wird heiss durchgeführt, das Auswaschen mit warmer n-Schwefelsäure. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen und mehrstündigen Stehen nochmals durch ein Filter gegossen und der Niederschlag in derselben Weise behandelt, wie eben angegeben wurde. — Die Titanfällungen werden verascht, wobei sich viel Arsen verflüchtigt (Vorsicht!), dann im Wasserstoffstrom bei Rotglut reduziert und endgültig als  $\text{TiO}_2$  vor dem Gebläse konstant geglüht. — Aus den vereinigten Filtraten wird das Gallium mit noch wenig Titan durch Kupferron gefällt. Nach dem Veraschen des Niederschlages schliesst man mit Kaliumpyrosulfat auf, löst die Schmelze in ammoniumoxalathaltigem Wasser und verfährt weiter nach a.

Diese Trennung ist zwar langwierig, aber gut.

| Gegeben             |                              | Gefunden            |                              |
|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|
| $\text{TiO}_2$<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{TiO}_2$<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g |
| 0,0570              | 0,0092                       | 0,0572              | 0,0095                       |
| 0,0114              | 0,0138                       | 0,0116              | 0,0136                       |
| 0,0228              | 0,0272                       | 0,0228              | 0,0272                       |
| 0,2100              | 0,0461                       | 0,2103              | 0,0465                       |
| 1,00                | 0,1081                       | —                   | 0,1078                       |

2. Die Trennung des Galliums vom Zirkon mittels Kupferrons wird wie die vom Titan vorgenommen. Mit Phenylarsinsäure wird das Zirkon aus heisser, 2 n-Schwefelsäure gefällt und mit warmer, verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Der Niederschlag des Zirkons wird wie der des Titans behandelt. Aus dem erkalteten Filtrat fällt Kupferron arsenfreies Gallium aus. Die folgenden Analysenergebnisse erläutern die Güte des Verfahrens.

| Gegeben             |                              | Gefunden            |                              |
|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|
| $\text{ZrO}_2$<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{ZrO}_2$<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g |
| 0,1130              | 0,0138                       | 0,1127              | 0,0135                       |
| 0,2260              | 0,1383                       | 0,2260              | 0,1380                       |
| 0,1130              | 0,0692                       | 0,1132              | 0,0695                       |
| 1,130               | 0,0276                       | —                   | 0,0272                       |
| 2,300               | 0,0092                       | —                   | 0,0088                       |

3. Die Trennung des Galliums vom Thorium mittels Kupferrons erfolgt in der gleichen Weise wie die von Titan und Zirkon. Ist viel Thorium vorhanden, so erfolgt seine Ausfällung aus salzsaurer Lösung mit Oxalsäure, was in Abwesenheit von Sulfaten vollständig gelingt. Im Filtrat erfolgt die Zerstörung der Oxalsäure durch Eindampfen mit

Schwefelsäure oder mit  $\text{KMnO}_4$ , dessen Überschuss alsdann mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  unschädlich gemacht wird. Die Trennung des Galliums vom Mangan mit Kupferron bietet in 2 n-saurer Lösung keine Schwierigkeiten. Es wird mit n-Schwefelsäure, der etwas Kupferron zugesetzt ist, ausgewaschen.

## Analysenbeispiele:

| Gegeben             |                              | Gefunden            |                              |
|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|
| $\text{ThO}_2$<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{ThO}_2$<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g |
| 0,1274              | 0,0138                       | 0,1276              | 0,0136                       |
| 0,1274              | 0,0692                       | 0,1271              | 0,0697                       |
| 0,1220              | 0,0272                       | 0,1222              | 0,0272                       |
| 0,2440              | 0,0092                       | 0,2435              | 0,0093                       |
| 2,44                | 0,0138                       | —                   | 0,0140                       |

Für die Trennung des Galliums vom Vanadin wird die folgende Vorschrift gegeben, nach der auch die Trennung von Molybdän und Wolfram zu bewerkstelligen ist. In der stark ammoniakalischen, siedenden Lösung (5 *ccm* konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung auf je 100 *ccm*) ist Gallium als Gallat enthalten. Man fällt nun mit einer ammoniakalischen Oxychinolinlösung das Gallium, wonach man den Niederschlag 15 Minuten auf dem Wasserbad stehen lässt. Dann wird durch ein Papierfilter abgessogen und mit 1%iger Ammoniumhydroxyd-Lösung gewaschen. Das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert, mit 1 *ccm* gesättigter Ammoniumcarbonatlösung versetzt und so lange gekocht, bis es gegen Lackmus neutral ist. Man lässt unter Erkalten 2—3 Stunden stehen. Bei wenig Vanadin ist der zweite Galliumniederschlag hellgrün, bei mehr schmutzig grün. Im letzteren Fall wird die Fällung nach dem Lösen des Niederschlages in wenig heisser, verdünnter Schwefelsäure in kleinem Volumen wiederholt. Die beiden Niederschläge werden vereinigt in warmer 2 n-Schwefelsäure gelöst, worauf nach dem Erkalten mit Kupferron gefällt wird. — Ist der Galliumgehalt kleiner als 0,02 g, so wird die Lösung sofort neutralisiert, mit 1 *ccm* gesättigter Ammoniumcarbonatlösung versetzt und zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks gekocht. — Vanadin, Molybdän und Wolfram müssten am besten in Parallelversuchen maßanalytisch bestimmt werden. Darüber wird aber nichts mitgeteilt. Die Galliumbestimmungen sind veröffentlicht worden:

| Gegeben                      |                             | Gefunden                     |
|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{V}_2\text{O}_3$<br>g | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>g |
| 0,0092                       | 0,0800                      | 0,0090                       |
| 0,0138                       | 0,4000                      | 0,0135                       |
| 0,0138                       | 1,0000                      | 0,0139                       |
| 0,0525                       | 0,0800                      | 0,0527                       |
| 0,0092                       | 3,0000                      | 0,0086                       |

| Gegeben                             |                            | Gefunden                            |
|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{MoO}_3$<br><i>g</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> |
| 0,1050                              | 0,0300                     | 0,1054                              |
| 0,0525                              | 0,1330                     | 0,0527                              |
| 0,0138                              | 0,8300                     | 0,0140                              |
| 0,0092                              | 0,4900                     | 0,0090                              |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{WO}_3$<br><i>g</i>  | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> |
| 0,0070                              | 0,1575                     | 0,0065                              |
| 0,0525                              | 0,1575                     | 0,0520                              |
| 0,0138                              | 1,0000                     | 0,0135                              |
| 0,0092                              | 3,0000                     | 0,0087                              |

Es wurde ferner die Trennung des Galliums von den seltenen Erdmetallen Cer, Yttrium, Erbium und Scandium studiert. Während die ersteren beiden den Galliumwert bei der Kupferronfällung nur um einige Zehntel *mg* erhöhen, fallen vom Scandium einige *mg* mit aus. Durch doppelte Fällung gelingt aber die Trennung.

Vorschrift: Es wird in kalter 1,5 n-Schwefelsäure mit Kupferron gefällt. Der geglühte Niederschlag wird nach dem Aufschluss mit Kaliumpyrosulfat in verdünnter Schwefelsäure gelöst, worauf die Fällung bei derselben Säurekonzentration wiederholt wird. Die vereinigten Filtrate werden mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen eingengt, verdünnt und mit Ammoniak versetzt, um die seltenen Erden zu fällen.

Befunde:

| Gegeben                             |                                     | Gefunden                            |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Y}_2\text{O}_3$<br><i>g</i>  | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Y}_2\text{O}_3$<br><i>g</i>  |
| 0,0525                              | 0,1166                              | 0,0522                              | 0,1161                              |
| 0,1050                              | 0,1166                              | 0,1045                              | 0,1164                              |
| 0,0105                              | 0,5000                              | 0,0108                              | —                                   |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Er}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Er}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> |
| 0,0525                              | 0,1198                              | 0,0525                              | 0,1196                              |
| 0,1050                              | 0,1198                              | 0,1048                              | 0,1201                              |
| 0,0105                              | 0,5000                              | 0,0106                              | —                                   |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Sc}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Sc}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> |
| 0,0105                              | 0,0419                              | 0,0105                              | 0,0417                              |
| 0,0525                              | 0,0419                              | 0,0528                              | 0,0413                              |

| Gegeben                             |                            | Gefunden                            |                            |
|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{CeO}_2$<br><i>g</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{CeO}_2$<br><i>g</i> |
| 0,0365                              | 0,1448                     | 0,0363                              | 0,1453                     |
| 0,1825                              | 0,1448                     | 0,1828                              | 0,1449                     |
| 0,0109                              | 1,0                        | 0,0116                              | —                          |

Die Fällbarkeit des Galliums mit Camphersäure, die schon bei der Trennung von Aluminium benutzt wurde, gestattet nach S. Ato<sup>1)</sup> ferner seine Scheidung von Zink, Cadmium, Blei, Mangan, Nickel und Kobalt, Calcium, Strontium und Barium, Magnesium sowie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, die hier gesondert behandelt sei.

1. Trennung des Galliums von Zink. Wegen des häufigen Vorkommens von Gallium in Zinkerzen ist es wiederholt versucht worden, Trennungsv Verfahren auszuarbeiten. Die bekannteren sind das von Lecoq de Boisbaudran<sup>2)</sup>, der Ga mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  fällte, das von L. M. Dennis und J. A. Bridgman<sup>3)</sup>, die Zn mit  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  niederschlugen, das von L. E. Porter und Ph. E. Browning<sup>4)</sup>, die Ga mit  $\text{NaHSO}_3$  fällten, das der fraktionierten Krystallisation des Caesium-Gallium-Alauns von denselben Analytikern<sup>5)</sup> und schliesslich die S. 111 behandelte Tanninfällung des Galliums von L. Moser und A. Brukl<sup>6)</sup>. Eine kritische Würdigung dieser Arbeiten ist unterblieben. Für das neue Verfahren wird folgende Arbeitsvorschrift gegeben: Die Lösung der Nitrate von Zink und Gallium wird auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 6 n-Essigsäure gelöst und die Lösung mit 80 *ccm* Wasser sowie 20 *ccm* einer 10%igen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung versetzt. Auf dem siedenden Wasserbad werden 2 *g* Camphersäure oder 5 *ccm* einer 25%igen wässrigen Lösung von Natriumcamphorat zugegeben. Nach 10-minütigem Erhitzen wird gründlich gekühlt, die überstehende Lösung durch ein Filter abgegossen und der Niederschlag durch Dekantieren gewaschen. Zum Spülen dient, wenn mit Camphersäure gefällt worden war, eine Mischung von 5 *ccm* 6 n-Essigsäure, 80 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 10%iger  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung. Filter mit Niederschlag trocknet man im Dampfschrank. — Ist mit Natriumcamphorat gearbeitet worden, so muss die Waschflüssigkeit ausserdem mit Camphersäure gesättigt werden. Der Niederschlag wird vom Filter getrennt, letzteres in einem Porzellantiegel verascht. Der Niederschlag wird hinzugefügt und bis zur Gewichtskonstanz geglüht, wobei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  erhalten wird. Das Zink im Filtrat wird zweckmässig potentiometrisch titriert. Nimmt man im Wendepunkt die Verbindung  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  an, so erhält man die beste Übereinstimmung mit der Einwage. Die Galliumwerte sind ebenfalls vorzüglich.

<sup>1)</sup> Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **15**, 289 (1931). — <sup>2)</sup> Compt. rend. **94**, 1154, 1625 (1882). — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 1531 (1918). — <sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1491 (1919); **43**, 111 (1921). — <sup>5)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 126 (1921). — <sup>6)</sup> Monatsh. f. Chem. **50**, 181 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. **86**, 93 (1931).



## Quantitative Trennung von Gallium und Zink mittels Camphersäure.

| Gegeben   |                                      | Gefunden       |                                      | Fällungsmittel   |
|-----------|--------------------------------------|----------------|--------------------------------------|------------------|
| ZnO<br>mg | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mg | ZnO<br>mg      | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mg |                  |
| 1,42      | 0,95                                 | 1,45           | 0,95                                 | Camphersäure     |
| 14,12     | 0,95                                 | 14,18          | 0,95                                 | „                |
| 141,16    | 0,95                                 | 141,20         | 0,90                                 | „                |
| 141,16    | 9,0                                  | 141,36         | 9,0                                  | „                |
| 141,16    | 30,0                                 | 141,11         | 29,9                                 | „                |
| 141,16    | 89,5                                 | 141,11         | 89,4                                 | „                |
| 1,42      | 89,4                                 | 1,43           | 89,2                                 | „                |
| 564,64    | 1,0                                  | nicht bestimmt | 0,9                                  | „                |
| 282,3     | 1,1                                  | „ „            | 1,1                                  | Natriumcamphorat |

2. Trennung des Galliums von Cadmium. Lecoq de Boisbaudran<sup>1)</sup> fällt zur Trennung von verschiedenen Metallen das Gallium mit  $K_4[Fe(CN)_6]$  in saurer Lösung. Die Trennung von Zink ist aber unvollständig, da dieses teilweise mitfällt. Ferner sind von ihm die Fällung des Cadmiums mit KOH, wobei Ga in Lösung bleibt, die des letzteren mit  $NH_4OH$  in Gegenwart von  $NH_4Cl$ , wobei Zn ungefällt bleibt und die Niederschlagung des Galliums mittels  $Cu(OH)_2$  mitgeteilt worden. Moser und Brühl<sup>2)</sup> arbeiteten mit Tannin (S. 113). S. Ato führte die Trennung sowohl mittels Camphersäure, die, nur wenig teurer, ebenso geeignet ist, als auch mit Schwefelwasserstoff durch.

Die Fällung mit Camphersäure wird genau so wie bei der Ga-Zn-Trennung durchgeführt. Das Cadmium wurde als Sulfid gefällt, dieses in  $HNO_3$  gelöst. Nach dem Eindampfen in einem Porzellantiegel wurde mit  $H_2SO_4$  abgeraucht und gewogen. Die Werte lassen nichts zu wünschen übrig:

## Quantitative Trennung von Gallium und Cadmium mittels Camphersäure.

| Gegeben  |                                      | Gefunden    |                                      |
|----------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------|
| Cd<br>mg | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mg | Cd<br>mg    | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mg |
| 1,0      | 20,5                                 | 1,05        | 20,5                                 |
| 10,2     | 70,3                                 | 10,22       | 70,1                                 |
| 385,1    | 11,95                                | 385,91      | 11,9                                 |
| 201      | 1,0                                  | nicht best. | 1,0                                  |
| 201      | 24,5                                 | „ „         | 24,3                                 |

Auch mit  $H_2S$  ist eine saubere Trennung durchführbar. Die Fällung des Cadmiums erfolgt in 0,6 n-Salpetersäure. Es wird mit 100 ccm  $H_2S$ -Wasser gewaschen, das mit dem Filtrat vereinigt wird, um es auf 0,3 n-Salpetersäure zu verdünnen, sodass jetzt CdS vollständig ausfällt,

<sup>1)</sup> Compt. rend. **95**, 410 (1882); vergl. diese Ztschrft. **86**, 93 (1931). —

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **50**, 181 (1928); vergl. diese Ztschrft. **86**, 93 (1931).

wenn nochmals  $\text{H}_2\text{S}$  durchgeleitet wird. Es wird abfiltriert und mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigter, 0,3 n-Salpetersäure gewaschen. Das letzte Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 10 *ccm* 6 n-Essigsäure gelöst. Dazu kommen 80 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 10%ige  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung. Das Gallium wird alsdann mit Camphersäure gefällt und als  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ausgewogen.

Quantitative Trennung von Gallium und Cadmium  
mittels Schwefelwasserstoffs.

| Gegeben         |                                      | Gefunden                             |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Cd<br><i>mg</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>mg</i> | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br><i>mg</i> |
| 500             | 1,0                                  | 1,0                                  |
| 500             | 10,5                                 | 10,4                                 |
| 500             | 59,2                                 | 59,2                                 |
| 500             | 66,6                                 | 66,4                                 |

3. Trennung von Gallium und Blei. Die von L. de Boissaudran<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren, mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  oder  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  das Gallium, bzw. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  das Blei auszufällen, seien erwähnt. S. Ato zeigt, dass, auch bei Anwesenheit von viel Blei, dieses mit 7 n-Schwefelsäure quantitativ gefällt werden kann oder das Gallium mit Camphersäure wie bei Zink, falls die Bleikonzentration nicht zu gross ist. Im anderen Fall fällt etwas Blei mit aus, und man ist gezwungen, zunächst mit 7 n-Schwefelsäure das Blei zu entfernen und im Filtrat die Galliumfällung vorzunehmen, nachdem die Schwefelsäure abgeraucht ist. Das Blei ist auch ebenso gut mit  $\text{H}_2\text{S}$  in 0,6 n-Salpetersäure zu fällen. Die Analysen werden gut; der Fehler beträgt bei 20 *mg*  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  0,2 *mg*, bei 60 *mg*  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  0,3 bis 0,4 *mg*, wenn 1–10 *g* Pb zugegen sind.

4. Trennung von Gallium und Mangan. Lecoq de Boissaudran<sup>1)</sup> führte sie mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{BaCO}_3$  oder  $\text{As}_2\text{S}_3$  oder  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  durch, Verfahren, die überholt sind, während L. Moser und A. Bruhl<sup>2)</sup> wieder mit Tannin arbeiteten (S. 114). Die Fällung des Galliums mit Camphersäure gelingt nach derselben Vorschrift, die bei der Trennung von Zink angegeben wurde. Filtrat und Waschwässer werden vereinigt und mit 6 n-Natronlauge neutralisiert, worauf noch weiter 20 *ccm* überschüssig zugegeben werden. Nach 2–3 minutigem Kochen wird filtriert, mit 5%iger Natronlauge gewaschen und der Niederschlag in 6 n-Salzsäure gelöst. Nun wird mit 2–3 *ccm* konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und bis zur Rauchentwicklung eingedampft. Dabei werden einige *ccm* konz.  $\text{HNO}_3$  zugesetzt, um alle organische Substanz zu zerstören. Der Rückstand wird in einer Mischung von 40 *ccm* Wasser und 60 *ccm* 6 n-Salpetersäure gelöst und unter ständigem Rühren mit je 0,26 *g* Natriumwismutat für 10 *mg* Mn nach und nach versetzt, um das Mangan zu  $\text{HMnO}_4$  zu oxydieren. Es wird mit 100 *ccm* kalten Wassers verdünnt, durch ein Asbestfilter filtriert und mit 3%iger Salpetersäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung gewaschen. Es werden je 10 *ccm* konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,1 n- $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -

<sup>1)</sup> Compt. rend. **95**, 503 (1882). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **50**, 181 (1928).

Lösung zugegeben, worauf mit 0,1 n-KMnO<sub>4</sub>-Lösung zurücktitriert wird. Es ist eine Anzahl sehr zufriedenstellender Analysen mitgeteilt.

5. Trennung des Galliums von Nickel und Kobalt. Lecoq de Boisbaudran<sup>1)</sup> fällte Ni und Co mit KOH oder Ga mit BaCO<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub> oder mit NH<sub>4</sub>OH in Gegenwart von NH<sub>4</sub>Cl. Moser und Brukl<sup>2)</sup> arbeiteten auch hier mit Tannin (S. 113). — Die Bestimmung des Galliums mit Camphersäure lässt sich ebenso leicht wie bei der Trennung von Zink durchführen. Die Nickel- oder Kobaltfällung erfolgt im Filtrat nach der gebräuchlichen Methode. Die Trennung ist ausgezeichnet; der Fehler beträgt bei 1—75 mg Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 10—500 mg Ni(Co) 0,1—0,2 mg.

6. Die Trennung des Galliums von Magnesium und den Erdalkalimetallen ist mit Camphersäure in gleicher Weise unschwer und vollständig auszuführen.

7. Trennung des Galliums von seltenen Erdmetallen. Letztere fällte Lecoq de Boisbaudran<sup>3)</sup> mit KOH, oder das Gallium mit K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], bzw. As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Moser und Brukl<sup>4)</sup> gelang die Trennung des Galliums von Ce, Y, Er, Sc mittels Kupferrons (S. 124). — Aber auch hier lässt sich Camphersäure mit bestem Erfolg anwenden. Die Fällung des Galliums wird nach der beschriebenen Vorschrift vorgenommen. Die Trennung von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym gelang vorzüglich.

Quantitative Trennung des Galliums von seltenen Erden.

| Seltene Erden | Gegeben<br>Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mg | Gefunden<br>Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mg |
|---------------|---|--|
| La            | 100   | 1,0  |
|               | 100   | 3,0  |
|               | 100   | 29,8   |
|               | 100   | 29,7   |
| Ce            | 100   | 58,5   |
|               | 100   | 1,0  |
|               | 100   | 29,2   |
|               | 100   | 29,0   |
| Pr            | 100   | 69,4   |
|               | 100   | 69,2   |
|               | 200   | 57,1   |
|               | 200   | 56,7   |
| Nd            | 100   | 1,1  |
|               | 100   | 1,2  |
|               | 100   | 52,8   |
|               | 100   | 52,7   |
| Er            | 100   | 72,8   |
|               | 100   | 72,4   |
|               | 200   | 28,6   |
|               | 200   | 28,4   |
| Sc            | 100   | 1,1  |
|               | 100   | 1,1  |
|               | 100   | 0,9  |
|               | 100   | 0,9  |
| Y             | 100   | 1,0  |
|               | 100   | 1,0  |
|               | 100   | 29,8   |
|               | 100   | 29,7   |
| Co            | 100   | 52,7   |
|               | 100   | 52,5   |
|               | 100   | 52,5   |
|               | 100   | 52,5   |

<sup>1)</sup> Compt. rend. **95**, 157 (1882). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **50**, 181 (1928). — <sup>3)</sup> Compt. rend. **94**, 1439 (1882). — <sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. **51**, 325 (1929).

*Die Bestimmung des Indiums und seine Trennung von I-, II- und III-wertigen Metallen* ist von L. Moser und F. Siegmann<sup>1)</sup> studiert worden. Die Salze des Indiums werden, wie nach dessen Stellung im periodischen System zu erwarten ist, leicht hydrolytisch gespalten. Die Basizität von  $\text{In}(\text{OH})_3$  ist aber grösser als die von  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , sodass es mit Ammoniumacetat nur zum Teil fällbar ist, worin es dem Aluminium ähnelt. Für die quantitative Bestimmung sind das Oxyd  $\text{In}_2\text{O}_3$  und das Sulfid  $\text{In}_2\text{S}_3$  herangezogen worden. — Das Indiumhydroxyd ist in Lösungen von  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  praktisch unlöslich und das Oxyd ist durch Glühen vor dem Gebläse (wobei keine Verflüchtigung stattfindet) ganz wasserfrei zu erhalten und ist nicht hygroskopisch. Diese Vorstudien waren nötig, weil A. Thiel und H. Koelsch, H. Luckmann<sup>2)</sup>, sowie Julius Meyer<sup>3)</sup> gegenteilige Beobachtungen veröffentlicht hatten. Die Fällung als Hydroxyd mit Ammoniak wird in der Siedehitze vorgenommen. Es muss dann so lange gekocht werden, bis der Niederschlag dicht ist, heiss filtriert und mit heissem Wasser chlorfrei gewaschen werden. Filter und Inhalt werden getrocknet und im Porzellan- oder Quarztiegel gemeinsam verascht; dann wird  $\frac{1}{4}$  Stunde vor dem Gebläse geglüht. — An Stelle von Ammoniumhydroxyd lassen sich auch organische Basen, wie Dimethylanilin, Guanidin und Piperidin, die C. Renz<sup>4)</sup> schon empfahl, Hexamethylenetetramin und Pyridin verwenden. Anilin und Phenetidin erwiesen sich als ungeeignet, da sie Indium nicht vollständig fällten. Zu Trennungen ist keine der genannten organischen Basen brauchbar, da die Begleitelemente mitfallen. — Zur hydrolytischen Fällung benutzten Thiel und Koelsch ein Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat, wobei ein gut filtrierbarer Niederschlag erhalten wird. Da die Endreaktion der Lösung aber neutral ist, können Trennungen nicht durchgeführt werden. Ein Bromid-Bromat-Gemisch war nicht besser geeignet, weil die Lösung zu sauer wurde. Die Acetatfällung ist ebenfalls nicht quantitativ. Im Ammoniumnitrit war zwar ein Salz zur quantitativen Bestimmung des Indiums gefunden worden, es gestattete aber nicht die Trennung von anderen Metallen.

Schliesslich bewährte sich das Kaliumcyanat. Die Bestimmung des Indiums mit diesem Reagens wird nach der folgenden Vorschrift ausgeführt. Die Lösung von 200—400 ccm wird mit einigen Tropfen Methylorange und soviel 10%iger  $\text{KOCN}$ -Lösung versetzt, dass Gelbfärbung erreicht ist. Beim Sieden fällt dichtes Indiumhydroxyd aus, das nach der Filtration mit heissem Wasser chlorfrei gewaschen und zu Indiumoxyd geglüht wird. Die Analysen stimmen mit denen, bei denen  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{NH}_3$  als Fällungsmittel diente, bestens überein.

Bestimmung als Sulfid. O. Brunck<sup>5)</sup> kochte eine Indiumlösung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , wobei er quantitativ  $\text{In}_2\text{S}_3$  erhielt. A. Thiel und H. Luck-

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **55**, 14 (1930). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **66**, 288 (1910); **172**, 353 (1928). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **47**, 281 (1905).

<sup>4)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2763 (1901); **36**, 2751 (1903); Ztschrft. f. anorg. Chem. **36**, 101 (1903). — <sup>5)</sup> Ann. der Chem. **336**, 281 (1904).



mann<sup>1)</sup> fällten mit  $\text{H}_2\text{S}$  in essigsaurer, ammoniumacetathaltiger Lösung, erhitzen das Sulfid im Schwefelwasserstoffstrom auf  $350^\circ$  und liessen im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten. Ähnlich arbeiteten nun Moser und Siegmann, unterliessen aber das letztere. Für Trennungen ist es von Vorteil, wenn die Sulfidfällung in 0,03—0,05 n-Salzsäure ausgeführt wird. Die Werte sind sehr gut.

| Indiumsulfid |          |
|--------------|----------|
| Gegeben      | Gefunden |
| g            | g        |
| 0,0199       | 0,0200   |
| 0,0199       | 0,0199   |
| 0,0199       | 0,0197   |

Es wird darauf hingewiesen, dass sich auch  $\text{In}_2\text{O}_3$  durch Erhitzen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom bei  $350\text{--}400^\circ$  leicht in  $\text{In}_2\text{S}_3$  überführen und so auf Reinheit prüfen lässt.

Das Kaliumcyanat bewährte sich nicht nur zur Bestimmung des Indiums, sondern auch zu seiner Trennung von einer Reihe von Metallen. Die besonders wichtige Scheidung von Zink wird nach der folgenden Vorschrift ausgeführt. Die schwach saure Lösung wird zur Verhinderung der Fällung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  mit der auf Zink bezogenen 6fachen Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, dann nach Zugabe einiger Tropfen Methylorange mit soviel  $\text{KOCN}$ , dass Gelbfärbung eintritt. Beim Sieden fällt  $\text{In}(\text{OH})_3$  aus, das mit heissem Wasser chlorfrei gewaschen wird. Ist die Konzentration an Zink mehr als das 10fache des Indiums, so muss die Fällung wiederholt werden. Dazu löst man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und neutralisiert annähernd mit Ammoniumhydroxyd. Aus den vereinigten, eingedampften Filtraten wird das Zink als Sulfid gefällt.

| Gegeben                 |        | Gefunden                |         |
|-------------------------|--------|-------------------------|---------|
| $\text{In}_2\text{O}_3$ | Zn     | $\text{In}_2\text{O}_3$ | Zn      |
| g                       | g      | g                       | g       |
| 0,0240                  | 0,0224 | 0,0247                  | 0,0223  |
| 0,0240                  | 0,0332 | 0,0243                  | 0,0332] |
| 0,0240                  | 0,1110 | 0,0240                  | 0,1105  |
| 0,0240                  | 4,5    | 0,0243                  | —       |
| 0,0240                  | 4,5    | 0,0239                  | —       |

Die Trennung des Indiums von Nickel erfolgt in derselben Weise wie die von Zink. Es darf kein überschüssiges Cyanat verwendet werden, da sonst Nickel mitfallen könnte. Die Trennung ist noch befriedigend, wenn das Verhältnis  $\text{In}:\text{Ni} = 1:500$  ist.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **172**, 353 (1928).

| Gegeben                             |                | Gefunden                            |                |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------|----------------|
| $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | Ni<br><i>g</i> | $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | Ni<br><i>g</i> |
| 0,0240                              | 0,0464         | 0,0239                              | 0,0466         |
| 0,0176                              | 0,2320         | 0,0176                              | 0,2324         |
| 0,0176                              | 0,0324         | 0,0177                              | 0,0324         |
| 0,0176                              | 2,0            | 0,0176                              | —              |
| 0,0176                              | 10,0           | 0,0176                              | —              |

Die Indium-Kobalt-Trennung gelang mittels KCN und KOCN gemeinsam. Die mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisierte Lösung wird bis zur Lösung des entstehenden Niederschlages mit KCN und dann mit einigen *ccm* 10%iger KOCN-Lösung versetzt. Nach einige Minuten dauerndem Sieden ist die Fällung von  $\text{In}(\text{OH})_3$  beendet, die wie oben gewaschen wird. Wenn die Kobaltkonzentration mehr als das 10fache derjenigen des Indiums beträgt, so muss die Fällung wiederholt werden. Auch wenn sie das 1000fache beträgt, gelingt so eine gute Trennung. Immer muss aber das geglühte Indiumoxyd in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt werden, um es alkalifrei zu erhalten. Das Kobalt ist aus den Filtraten elektrolytisch abzuscheiden.

| Gegeben                             |                | Gefunden                            |                |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------|----------------|
| $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | Co<br><i>g</i> | $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | Co<br><i>g</i> |
| 0,0122                              | 0,0192         | 0,0125                              | 0,0200         |
| 0,0122                              | 0,0384         | 0,0125                              | 0,0394         |
| 0,0122                              | 0,0192         | 0,0122                              | 0,0202         |
| 0,0122                              | 2,0            | 0,0118                              | —              |
| 0,0122                              | 6,0            | 0,0126                              | —              |

Die Trennung von Indium und Mangan liess sich nur mit  $\text{H}_2\text{S}$  erzielen. Die dreiwertiges Indium und zweiwertiges Mangan enthaltende Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert; dann werden auf je 100 *ccm* der Lösung 30 *ccm* 2 n-Essigsäure und 10 *ccm* 2 n-Ammoniak zugegeben. In die siedend heisse Lösung wird bis zum Erkalten  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Die Lösung darf nicht auf mehr als 100 *ccm* für 10 *mg*  $\text{In}_2\text{O}_3$  verdünnt werden, weil das Indiumsulfid sonst zu fein dispers ausfällt.

| Gegeben                             |  | Gefunden                            |                             |
|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{MnSO}_4$<br><i>g</i>                    | $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{MnSO}_4$<br><i>g</i> |
| 0,0122                              | 0,0868   | 0,0121                              | 0,0870                      |
| 0,0122                              | 0,1736   | 0,0121                              | 0,1730                      |
| 0,0122                              | 0,3472   | 0,0118                              | 0,3468                      |
| 0,0122                              | 0,8680   | 0,0123                              | —                           |
| 0,0122                              | 20,0 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,0120                              | —                           |

Mangan fällt nicht mit, auch nicht in Spuren. Dieses Verfahren wurde schon von A. Thiel für die Bestimmung des Indiums angewendet. Das Mangan ist im Filtrat mit Ammoniumhydroxyd und Bromwasser zu fällen und durch Abrauchen mit einem Gemisch von  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 1(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Sulfat zu bestimmen. Diese Trennung liefert bei allen Gewichtsverhältnissen gute Werte.

Die Trennung von Indium und Aluminium ist ebenfalls mit  $\text{H}_2\text{S}$  durchführbar, wobei Zusatz von Sulfosalicylsäure, die mit Aluminium einen Komplex bildet, vorteilhaft ist.

Vorschrift: Die Lösung wird mit Sulfosalicylsäure und Ammoniumcarbonat bis zur neutralen Reaktion versetzt (Methylorange). Die dann mit wenig Essigsäure vermischte Lösung wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt. Damit das Indiumsulfid nicht zu feinkörnig abgeschieden wird, muss die Verdünnung in gewissen Grenzen bleiben. Das Sulfid wird in verdünnter Salzsäure gelöst, worauf mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  das Hydroxyd ausgefällt wird. — Das Filtrat wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Rauchentwicklung eingedampft, dann wird die Aluminiumfällung mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  vorgenommen. Wenn sehr viel Aluminium neben wenig Indium vorliegt (1000:1), ist doppelte Fällung erforderlich.

| Gegeben                             |                                     | Gefunden                            |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> |
| 0,0122                              | 0,1016                              | 0,0123                              | 0,1018                              |
| 0,0122                              | 0,2032                              | 0,0120                              | 0,2030                              |
| 0,0122                              | 0,4064                              | 0,0124                              | —                                   |
| 0,0122                              | 20,0                                | 0,0128                              | —                                   |

Die Indium-Eisen-Trennung, die R. E. Meyer<sup>1)</sup> mit KCN durch Bildung von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ausführte, ist nicht exakt, da es nicht gelingt, alles Eisen in das Blutlaugensalz überzuführen. — Das Ausäthern von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , das L. M. Dennis und W. C. Geer<sup>2)</sup> vornahmen, ist auch nicht befriedigend, da  $\text{In}(\text{SCN})_3$  in Äther nicht ganz unlöslich ist. — Die Verflüchtigung von  $\text{FeCl}_3$  bei  $140^\circ$ , die A. Thiel und H. Koelsch<sup>3)</sup> wählten, wird als umständlich bezeichnet. — Geringe Eisenmengen konnte F. C. Mathers<sup>4)</sup> mit Nitroso- $\beta$ -Naphthol von Indium trennen. — Moser und Siegmann arbeiteten mit  $\text{H}_2\text{S}$ , mussten aber hier in verdünnter Salzsäure fällen, da in essigsaurer Lösung stets ein wenig  $\text{FeS}$  mit in den Niederschlag ging.

Vorschrift: Die Lösung, die Indium und dreiwertiges Eisen enthält, wird mit Ammoniumhydroxyd bis zur Niederschlagsbildung versetzt. Dann wird soviel 0,1 n-Salzsäure zugegeben, dass die Lösung schliesslich 0,03 n in bezug auf  $\text{HCl}$  ist. Es wird auf  $70^\circ$  erwärmt und 2 Stunden

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 8, 203 (1869). — <sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37, 961 (1904). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 66, 288 (1910). — <sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 209 (1908).

$\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der Niederschlag von Indiumsulfid wird mit schwach saurem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser gewaschen. Wägungsform kann sowohl  $\text{In}_2\text{S}_3$  als auch  $\text{In}_2\text{O}_3$  sein. — Das Eisen wird durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{OH}$  als  $\text{FeS}$  gefällt, das in Salzsäure gelöst, mit  $\text{HNO}_3$  oxydiert und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt wird. Ist viel Eisen vorhanden, so wird es in stark salzsaurer Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert; dann erst wird die Indiumfällung vorgenommen.

| Gegeben                                   |                                     | Gefunden                            |                                     |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i>       | $\text{Fe}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Fe}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> |
| 0,0170                                    | 0,0912                              | 0,0166                              | 0,0916                              |
| 0,0170                                    | 0,4560                              | 0,0173                              | —                                   |
| 0,0170                                    | 20,0                                | 0,0166                              | —                                   |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |                                     |                                     |                                     |

Die Trennung von Indium und Chrom ist mit  $\text{KCN}$  zu erreichen. Die schwach saure Lösung, die dreiwertiges Indium und sechswertiges Chrom enthält, wird mit 10%iger  $\text{KCN}$ -Lösung versetzt, bis mit Methylorange Gelbfärbung eintritt. Beim Erhitzen zum Sieden fällt gut filtrierbares Indiumhydroxyd aus. Das Chrom wird im Filtrat, nach vorhergehender Reduktion mit Alkohol in salzsaurer Lösung, durch  $\text{NH}_4\text{OH}$  als Hydroxyd gefällt. Auch bei dem Verhältnis  $\text{Cr}:\text{In} = 500:1$  genügt noch einmalige Fällung zur Erzielung einer sauberen Trennung.

| Gegeben                             |                                     | Gefunden                            |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{In}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br><i>g</i> |
| 0,0122                              | 0,0178                              | 0,0124                              | 0,0178                              |
| 0,0122                              | 0,0898                              | 0,0121                              | 0,0902                              |
| 0,0122                              | 6,0                                 | 0,0121                              | —                                   |
| 0,0122                              | 13,0                                | 0,0121                              | —                                   |

Eine potentiometrische Bestimmung des Indiums haben U. B. Bray und H. D. Kirschman<sup>1)</sup> ausgearbeitet. Die Elektrolyse<sup>2)</sup> chloridhaltiger Lösungen hatte sich als nicht quantitativ erwiesen; bei solchen, die Sulfat enthielten, war es schwierig, die letzten *mg* Indium herauszubekommen. Mit 4 Volt und 0,4 Amp/*qdc*m sind aber an einer rotierenden Platinkathode sehr dichte Niederschläge zu erhalten. Von Bedeutung ist hier ferner eine zuverlässige Trennung von Eisen. Die Bestimmung als Oxyd<sup>3)</sup> nach vorheriger Fällung mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  wurde im Gegensatz zu Moser und Siegmann (S. 129) verlassen, weil es

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 2739 (1927). — <sup>2)</sup> L. G. Kollock und E. F. Smith, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 1248 (1910); L. M. Dennis und W. C. Geer, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 437 (1904); F. C. Mathers, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 485 (1907). — <sup>3)</sup> A. Thiel u. H. Koelsch, Ztschr. f. anorg. Chem. **66**, 288 (1910); A. Thiel, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 280 (1904); L. M. Dennis und J. A. Bridgman, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 1531 (1918).



schwierig ist, beim Glühen Gewichtskonstanz zu erreichen. — Wahrscheinlich verhält sich Indium(3)-Oxyd ähnlich wie Aluminiumoxyd<sup>1)</sup>, das auch erst bei hohen Temperaturen (1200—1300°) wasserfrei zu erhalten ist. Eine Mindestglühtemperatur ist vielleicht in einer guten Gebläseflamme enthalten (E. E.). — Als bequem erwies sich die elektrometrische Titration mit  $K_4[Fe(CN)_6]$  in saurer Lösung, das mit Indium einen Niederschlag bildet, während das Indiumferrieyanid löslich ist. Als Indikatorelektrode diente ein in ein Glasrohr eingeschmolzener, 0,5 mm dünner Platindraht. Die Einstellung des Oxydations-Reduktions-Potentials erfolgt während der Titration in 30 Sekunden, am Ende rascher. Übersteigt die Säurekonzentration 0,05 Normalität, so werden die Potentialänderungen geringer, was auch durch Anwesenheit von Neutralsalzen bewirkt wird; der Wendepunkt ist daher nicht so scharf. Die Titration wird am besten bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, da der Endpunkt in der Wärme nicht gut zu erkennen ist. Das Volumen soll etwa 300 ccm betragen. Die Titrations sind auf 0,1—0,2% genau. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist der Formel  $In_5K[Fe(CN)_6]_4$  entsprechend: sie wurde unter Zugrundelegung der Verbindung  $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ , die W. D. Treadwell und D. Chervet<sup>2)</sup> bei der potentiometrischen Zinkbestimmung ermittelten, aufgestellt. Dieses Verfahren hatten Bray und Kirschmann zur Einstellung ihrer  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösungen benutzt. Reinste Indiumchloridlösungen wurden mittels elektrolytisch gewonnenen Metalls hergestellt, indem die Platinkathode vor und nach der Behandlung mit Salzsäure gewaschen, in Wasserstoff bei 110° getrocknet und gewogen wurde.

*Die Bestimmung des Thalliums und seine Trennung von anderen Elementen* ist von L. Moser und A. Brukl<sup>3)</sup> bearbeitet worden. Die schon von dem Entdecker des Thalliums, W. Crookes, und später von anderen häufig angewendete Bestimmung als Thallium(1)-jodid hat gewisse Nachteile. Der Niederschlag ist sehr feinkörnig und neigt zur Kolloidbildung in Wasser<sup>4)</sup>. Dieses ist daher, und auch weil es Thalliumjodid nicht unbeträchtlich löst (1:17000 bei 18°), zum Auswaschen ungeeignet; Zusätze von Ammoniak oder Essigsäure beheben den letzteren Mangel nicht. Da aber F. Ephraim und P. Barteczko<sup>5)</sup> das Auswaschen mit reinem Wasser empfohlen, sollte dieses Verhalten nachgeprüft werden. Ausser von Moser und Brukl sind auch von F. Mach und W. Lepper<sup>6)</sup> Studien hinsichtlich der Wasserlöslichkeit des Thalliumjodids gemacht worden, die allerdings einander stützen. Als Waschflüssigkeit ist hingegen wässriger Alkohol, in dem Thalliumjodid so gut wie unlöslich ist, wohl zu verwenden, zumal das Fällungsmittel KJ darin genügend löslich ist. Dieses Verhalten, das

---

1) W. Miehr, P. Koch u. J. Kratzert, Ztschrft. f. angew. Chem. 43, 250 (1930); vergl. diese Ztschrft. 88, 125 (1932). — 2) Vergl. diese Ztschrft. 65, 144 (1924/25). — 3) Monatsh. f. Chem. 47, 667 (1926). — 4) Vergl. Wilhelm Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 7. Aufl. (1920). — 5) Ztschrft. f. anorg. Chem. 61, 238 (1909); vergl. diese Ztschrft. 58, 282 (1919). — 6) Diese Ztschrft. 68, 36 (1926).

H. Baubigny<sup>1)</sup> und J. H. Long<sup>2)</sup> schon kannten, machte sich neuerdings St. Soule<sup>3)</sup> wieder zu Nutze, der auch ähnlich wie diese arbeitete: Die kochend heisse Thalliumlösung wird mit einem geringen Überschuss von KJ versetzt und dann durch ein nach dem Folgenden präpariertes Filter gegossen, dessen Spitze einen Baumwollpfropfen enthält. Es wird mit 25 ccm heissem Wasser und mit 50 ccm gesättigter Thallojodidlösung gewaschen und nach dreimaliger Behandlung mit Alkohol und Äther bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Mit dem Niederschlag wird das Filter in derselben Weise behandelt. Es sollen so gute Werte erhalten werden. In der Praxis werden aber höchst selten reine Thalliumsalze zu analysieren sein, was den Wert dieses Verfahrens sehr einschränkt. Moser und Brukl schenken daher der Chromatmethode Beachtung, die ein grösseres Anwendungsgebiet erwarten liess.

Zu den Versuchen diente besonders gereinigtes Thallosulfat, das von Blei und Arsen durch  $H_2S$  in schwefelsaurer Lösung und von Eisen und Mangan, Calcium und Magnesium, die in dem Merckschen Präparat enthalten waren, mit KJ getrennt worden war. Das so gewonnene Thallojodid wurde dann unter Zusatz von  $H_2SO_3$  in Schwefelsäure gelöst und eingedampft.

Die Bestimmung des Thalliums als Chromat ist bereits von W. Crookes<sup>4)</sup> benutzt und zur qualitativen Trennung von Cadmium angewendet worden. Die quantitative Bestimmung ist erst von Ph. E. Browning und G. P. Hutchins<sup>5)</sup> entwickelt worden, die in warmer ammonium- oder kaliumcarbonathaltiger Lösung mit  $K_2Cr_2O_7$  fällten, über Asbest filtrierten und bei 120° trockneten. Womit gewaschen wurde, ist nicht bekannt. Ähnlich arbeiteten E. Carstanjen<sup>6)</sup> und H. Baubigny<sup>7)</sup>, die auch neutrale und schwach saure Lösungen benutzten. Es ist natürlich ausserordentlich wesentlich, über die Löslichkeit des  $Tl_2CrO_4$  unterrichtet zu sein. Versuche darüber von Moser und Brukl brachten folgendes Ergebnis:

Löslichkeit von Thallium(1)-chromat.

| Äthylalkohol<br>% | $Tl_2CrO_4$<br>g/l |
|-------------------|--------------------|
| 0 (Wasser)        | 0,0427             |
| 60                | 0,0092             |
| 70                | 0,0080             |
| 80                | 0,0072             |
| 96                | 0,0060             |

<sup>1)</sup> Compt. rend. **113**, 544 (1891); vergl. diese Ztschrft. **58**, 281 (1919). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **30**, 342 (1891). — <sup>3)</sup> Chemist-Analyst **17**, Nr. 3, 4 (1928); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 1699 (1928). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **40**, 39 (1901). — <sup>5)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **22**, 380 (1900); vergl. diese Ztschrft. **40**, 39 (1901). — <sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **102**, 65 (1867); vergl. diese Ztschrft. **8**, 70 (1869). — <sup>7)</sup> Chem. News **64**, 239 (1891).

| $\text{NH}_3$<br>% | $\text{K}_2\text{CrO}_4$<br>% | $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$<br>g/l |
|--------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 2                  | 1                             | 0,0100                           |
| 2                  | 2                             | 0,0095                           |
| 5                  | 2                             | 0,0142                           |
| 10                 | 2                             | 0,0205                           |
| 2                  | 4 + 10 % Äthylalkohol         | 0,0060                           |

Als geeignetste Waschflüssigkeit erwies sich unter den ausgewählten Lösungen eine 1%ige  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung, die auch ammoniakalisch sein durfte. Ammoniumsalze erhöhen die Löslichkeit von  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$ . In einem solchen Fall sind 10—15% Alkohol in der Kälte zuzugeben. Das überschüssige Kaliumchromat ist mit 50%igem Alkohol zu entfernen.

Für die gravimetrische Bestimmung des Thalliums ist die folgende Vorschrift gegeben. Die heisse ammoniakalische Lösung wird unter Rühren mit soviel  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  versetzt, dass sie 2% davon enthält. Nach 12stündigem Stehen wird der gelbe Niederschlag durch Dekantieren mit 1%iger  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung gewaschen und dann mit 50%igem Alkohol auf ein Asbest- oder Glasfilter gegossen. Das Filtrat muss farblos werden. Der Niederschlag wird bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Trennungen: Die Sulfosalicylsäure vermag mit Blei, auch Silber und Quecksilber, Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan in alkoholischer Lösung Komplexe zu bilden, die sich anders verhalten als der des Thalliums, wodurch dessen quantitative Trennung von jenen Metallen ermöglicht wird. Das Handelspräparat ist mit Eisen, Aluminium und Calcium bis zu 0,3% verunreinigt. Aus der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol scheiden sich diese anorganischen Verunreinigungen nach mehrtägigem Stehen ab. Wiederholt man diesen Vorgang 2—3mal, so erhält man reine Sulfosalicylsäure.

Trennung des Thalliums vom Blei. Die beiden bekannten Verfahren, die sich des Schwefelwasserstoffs oder der Schwefelsäure zur Trennung des Bleis vom Thallium in saurer Lösung bedienen, haben folgende Mängel. Ist die Konzentration des Thalliums gross, so wird es adsorbiert, bzw. mitgerissen. In Gegenwart von Salpetersäure oder von Salpetersäure und Salzsäure bildet sich ferner leicht schwerlösliches, basisches Thallium(3)-sulfat. Die Trennung bei Anwesenheit der genannten Oxyssäure gelingt nach der folgenden Vorschrift. Mittels  $\text{H}_2\text{SO}_3$  wird in saurer Lösung alles Thallium zur einwertigen Stufe reduziert; das überschüssige Schwefeldioxyd wird verkocht. Dann werden 20 ccm 50%iger Sulfosalicylsäure und überschüssige Diammonphosphatlösung zugesetzt, die das Blei als  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  vollständig fällt. Die schwach ammoniakalisch gemachte Lösung wird einige Minuten zum Sieden erhitzt, um den Niederschlag krystallin zu machen und nach mehrstündigem Stehen durch Asbest filtriert. Man wäscht mit ammoniakalischem, ammoniumnitrat-haltigen Wasser aus und glüht im elektrischen Tiegelofen bei Dunkelrotglut

bis zur Gewichtskonstanz. Aus dem eingeeengten, ammoniakalischen Filtrat wird das Thallium nach der obigen Vorschrift als Chromat gefällt. Die verschiedensten Mengenverhältnisse gestatten eine saubere Trennung der beiden Metalle.

| Gegeben        |                | Gefunden       |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Pb<br><i>g</i> | Tl<br><i>g</i> | Pb<br><i>g</i> | Tl<br><i>g</i> |
| 0,0594         | 0,3880         | 0,0592         | 0,3877         |
| 0,2470         | 0,0194         | 0,2476         | 0,0192         |
| 0,1188         | 0,1940         | 0,1192         | 0,1942         |
| 0,1188         | 0,0970         | 0,1188         | 0,0966         |
| 0,0059         | 0,4850         | 0,0061         | 0,4858         |
| 0,0594         | 0,0194         | 0,0594         | 0,0192         |

Trennung von Thallium und Mangan. Die Fällung des ersteren mit Kaliumjodid oder des letzteren mit Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd, die bisher üblichen Verfahren zur Trennung von Thallium und Mangan, sind nicht genau; das Thalliumjodid ist nach dem Vorhergehenden nicht ganz unlöslich, das zweiwertige Mangan in alkalischer Lösung sauerstoffempfindlich. In Gegenwart von Sulfosalicylsäure gelingt in alkalischer Lösung die Fällung des Mangans mit Phosphat hingegen vollständig, während das Thallium in Lösung bleibt.

Vorschrift. Die mit einigen Tropfen schwefliger Säure versetzte halogenfreie Lösung wird nach Zugabe von 20 *ccm* Sulfosalicylsäure zum Sieden erhitzt. Unter Umrühren wird überschüssige 10%ige  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung zugefügt, schwach ammoniakalisch gemacht und einige Minuten gekocht. Nach der Filtration durch einen Goochtiiegel wird der Niederschlag mit ammoniumnitrathaltigem, schwach ammoniakalischen Wasser gewaschen und im elektrischen Ofen zu  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  geglüht. Das Thallium wird sodann als Chromat gefällt. Die Manganniederschläge sind schon bei einmaliger Trennung frei von Thallium.

| Gegeben            |                      | Gefunden           |                      |
|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Mangan<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Mangan<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> |
| 0,2247             | 0,0970               | 0,2247             | 0,0964               |
| 0,0374             | 0,5823               | 0,0377             | 0,5829               |
| 0,2247             | 0,0194               | 0,2249             | 0,0192               |
| 0,0749             | 0,3882               | 0,0752             | 0,3882               |
| 0,2247             | 0,1941               | 0,2245             | 0,1936               |
| 0,0749             | 0,0194               | 0,0746             | 0,0198               |

Trennung von Thallium und Aluminium. Bisher wurde das Aluminium mit Ammoniumhydroxyd abgetrennt. In Anwesenheit von Sulfosalicylsäure bleibt es in Lösung, sodass die Fällung des Thalliums als Chromat zuerst erfolgen kann. Um das Aluminium zu bestimmen,



muss man das Filtrat eindampfen und den Rückstand zwecks Zerstörung der Sulfosalicylsäure glühen, wobei das überschüssige Chromat zu Chromoxyd reduziert wird. Die Aluminiumbestimmung ist dadurch aber ausserordentlich erschwert, weil ja nun ein Aufschluss und die Trennung von Chrom erfolgen muss. Es soll daher ein Verfahren zur leichteren Zerstörung der Sulfosalicylsäure ausgearbeitet werden.

| Gegeben  |           | Gefunden |
|----------|-----------|----------|
| Thallium | Aluminium | Thallium |
| <i>g</i> | <i>g</i>  | <i>g</i> |
| 0,1941   | 0,0692    | 0,1939   |
| 0,0194   | 0,0346    | 0,0194   |
| 0,4853   | 0,0346    | 0,4869   |
| 0,0971   | 0,0692    | 0,0969   |

Trennung von Thallium und Eisen. Von zweiwertigem Eisen wurde Thallium früher mit Kaliumjodid getrennt. Dreiwertiges Eisen mit Ammoniumhydroxyd zu fällen ist nicht statthaft, da Thallium eingeschlossen wird. Der Komplex des Eisens mit der Sulfosalicylsäure gestattet hingegen die einwandfreie Fällung des Thalliumchromats.

Vorschrift. Auf 0,1 *g*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  müssen 10 *ccm* 50%iger Sulfosalicylsäure zugesetzt werden. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, dann ammoniakalisch gemacht, was einen Farbumschlag von Violett nach Rot zur Folge hat. Darauf findet die Chromatfällung des Thalliums statt.

| Gegeben  |          | Gefunden |
|----------|----------|----------|
| Thallium | Eisen    | Thallium |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,1022   | 0,1181   | 0,1022   |
| 0,0204   | 0,2362   | 0,0205   |
| 0,2045   | 0,0118   | 0,2050   |

Die Trennung des Thalliums vom Chrom gelingt in derselben Weise wie die von Aluminium und Eisen.

| Gegeben  |          | Gefunden |
|----------|----------|----------|
| Thallium | Chrom    | Thallium |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,0204   | 0,0524   | 0,0204   |
| 0,0204   | 0,2006   | 0,0205   |
| 0,1022   | 0,2096   | 0,1024   |

Die Trennung des Thalliums von Zink und Cadmium, die es häufig begleiten, verlangt besonderes Interesse. Zink und Thallium wurden vordem mittels Kaliumjodids oder Natriumcarbonats getrennt, Cadmium und Thallium mittels Schwefelwasserstoffs in saurer Lösung oder mit Kaliumjodid. Moser und Brukl bedienten sich des Verhaltens

von Zink und Cadmium in stark ammoniakalischer Lösung, in der beide einen leicht löslichen beständigen Komplex bilden, sodass sich das Thallium als Chromat fällen lässt.

Vorschrift für die Zink-Thallium-Trennung. Die auf 60° erwärmte Lösung wird bis zur Klärung mit Ammoniumhydroxyd versetzt, worauf das Thallium als Chromat gefällt wird. Das Zink wird im Filtrat, das ammoniakfrei gekocht oder neutralisiert wurde, als Zinkammoniumphosphat gefällt und als Pyrophosphat ausgewogen. Da etwas Chromat mitgerissen wird, muss die Zinkfällung wiederholt werden.

| Gegeben              |                  | Gefunden             |                  |
|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| Thallium<br><i>g</i> | Zink<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Zink<br><i>g</i> |
| 0,1941               | 0,1107           | 0,1938               | 0,1108           |
| 0,0971               | 0,2214           | 0,0966               | 0,2219           |
| 0,0194               | 0,2768           | 0,0194               | 0,2774           |
| 0,1941               | 0,2768           | 0,1936               | 0,2767           |

Vorschrift für die Thallium-Cadmium-Trennung. Die Thalliumfällung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie eben angegeben. Die Bestimmung des Cadmiums als Pyrophosphat ist ungeeignet, da, abgesehen von einer notwendigen doppelten Fällung, die Anwesenheit von Ammoniumsalzen, die sich aber kaum vermeiden lässt, infolge Löslichkeitserhöhung von  $\text{CdNH}_4\text{PO}_4$  stört. Es wird daher empfohlen, das Cadmium in kalter saurer Lösung (höchstens 8%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) als Sulfid niederzuschlagen und dieses nach L. Moser und Anna Schattner<sup>1)</sup> im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom zu glühen oder nach dem Abrauchen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  als Sulfat zur Wägung zu bringen. Sollte sich viel Schwefel abgeschieden haben, was bei der Reduktion des Chromats mit  $\text{H}_2\text{S}$  erfolgen kann, so oxydiert man vorher zweckmäßig mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in ammoniakalischer Lösung.

| Gegeben              |                     | Gefunden             |                     |
|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Thallium<br><i>g</i> | Cadmium<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Cadmium<br><i>g</i> |
| 0,2045               | 0,0344              | 0,2040               | 0,0342              |
| 0,0204               | 0,2065              | 0,0204               | 0,2065              |
| 0,4090               | 0,0069              | 0,4097               | 0,0067              |
| 0,1022               | 0,1377              | 0,1026               | 0,1375              |

Auch Nickel und Kobalt lassen sich in ammoniakalischer Lösung von Thallium trennen.

Vorschrift für die Thallium-Nickel-Trennung. Die Lösung wird mit so viel Ammoniumhydroxyd versetzt, dass der ganze Nickelhydroxyd-Niederschlag klar gelöst ist. Dann wird auf 60° erwärmt und das Thallium nach dem bekannten Verfahren als Chromat gefällt. Die

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 45, 758 (1921); vergl. diese Ztschrft. 61, 420 (1922).

Bestimmung des Nickels im Filtrat erfolgt mit Diacetyldioxim. Die Trennung gelingt gut, auch bei den verschiedensten Thallium-Nickel-Verhältnissen.

| Gegeben  |          | Gefunden |          |
|----------|----------|----------|----------|
| Thallium | Nickel   | Thallium | Nickel   |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,0205   | 0,0541   | 0,0203   | 0,0539   |
| 0,2045   | 0,0270   | 0,2045   | 0,0270   |
| 0,1022   | 0,1081   | 0,1022   | 0,1083   |
| 0,4090   | 0,0054   | 0,4104   | 0,0054   |

Thallium-Kobalt-Trennung. Die Lösung wird bis zur völligen Klärung mit konz. Ammoniaklösung versetzt, dann etwas verdünnt, worauf das Thallium mit Kaliumchromat gefällt wird. Die Filtration muss in ganz  $\text{H}_2\text{S}$ -freier Luft erfolgen, da sich sonst  $\text{CoS}$  bildet. — Das Filtrat wird zum Vertreiben des Ammoniaks eingedampft, wobei sich schon der grösste Teil des Kobalhydroxyds abscheidet. Der Rest wird mit Bromwasser und Kalilauge gefällt. Der mit heissem Wasser chromatfrei gewaschene Niederschlag wird entweder gelöst und, nach der Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$ , in Sulfat übergeführt oder im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert.

| Gegeben  |          | Gefunden |          |
|----------|----------|----------|----------|
| Thallium | Kobalt   | Thallium | Kobalt   |
| <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> | <i>g</i> |
| 0,1941   | 0,0654   | 0,1942   | 0,0652   |
| 0,0971   | 0,1308   | 0,0973   | 0,1311   |
| 0,0194   | 0,1308   | 0,0194   | 0,1310   |
| 0,1941   | 0,0327   | 0,1940   | 0,0329   |

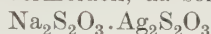
Trennung von Thallium und Silber. Früher haben J. F. Spencer und Margaret Le Pla<sup>1)</sup> zunächst beide Metalle als Chloride gefällt und dann mit Königswasser das Thallium dreiwertig extrahiert. Moser und Brukl gelang es, in cyankalischer oder Thiosulfatlösung das Thallium als Chromat zu fällen. In ammoniakalischer Lösung liess sich nicht quantitativ arbeiten, da immer ein Teil des Silbers als Chromat mit ausfiel.

Vorschriften. 1. Die schwach ammoniakalische Lösung wird mit soviel KCN versetzt, dass beide Metalle komplex gelöst sind. Dann wird mit Chromat gefällt. Zu dem Filtrat werden  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben, worauf durch anhaltendes Kochen alles Silber als Sulfid gefällt wird, das man mit heissem Wasser auswäscht. Da es alkali- und chromhaltig ist, wird es zu Silber verglüh; dieses wird in Salpetersäure gelöst, worauf  $\text{AgCl}$  gefällt wird.

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) **93**, 858 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 115 (1909).

| Gegeben              |                    | Gefunden             |                    |
|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| Thallium<br><i>g</i> | Silber<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Silber<br><i>g</i> |
| 0,0630               | 0,1798             | 0,0633               | 0,1790             |
| 0,1260               | 0,3597             | 0,1256               | 0,3592             |
| 0,6300               | 0,0599             | 0,6290               | 0,0594             |

2. Hier wird die ammoniakalische Lösung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis zur Klärung versetzt, falls grössere Thalliummengen vorliegen, bei 30—35°. Höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst der Komplex



unter Abscheidung von Schwefel und Silbersulfid zerfällt. Die Thalliumchromatfällung wird aus demselben Grund in der Kälte vorgenommen.

| Gegeben              |                    | Gefunden             |                    |
|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| Thallium<br><i>g</i> | Silber<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Silber<br><i>g</i> |
| 0,3150               | 0,3600             | 0,3152               | 0,3597             |
| 0,6300               | 0,4796             | 0,6290               | 0,4792             |
| 0,3150               | 0,2997             | 0,3149               | 0,3000             |

Trennung von Thallium und Quecksilber. J. E. Willm<sup>1)</sup> arbeitete mit KJ, durch das lösliches  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$  gebildet und  $\text{TIJ}$  gefällt wird. Mercurosalz muss vorher mit Chlor oxydiert werden. Das dabei auch entstehende Thalli-Ion wird durch das Fällungsmittel KJ reduziert. Dieses Verfahren ist nach dem über  $\text{TIJ}$  Gesagten fehlerhaft. — Die Sulfidtrennung ist nicht quantitativ, da der  $\text{HgS}$ -Niederschlag thalliumhaltig ist. — Ammoniakalische Lösungen gestatten hingegen nach Zusatz von KCN oder von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und Sulfosalicylsäure gute Trennungen.

Vorschriften: 1. Die schwach ammoniakalische Lösung wird mit zur Klärung ausreichendem Kaliumcyanid versetzt und das Thallium als Chromat gefällt. Das Filtrat wird mit viel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  versetzt und gekocht, wobei sehr schwefelhaltiges Sulfid fällt. Dieses muss daher mit  $\text{CS}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{S}$  gereinigt werden. Im letzteren Fall bestimmt man das Mercurisulfid, das bisweilen rot sein kann, aus der  $\text{Hg}(\text{SNa})_2$ -Lösung nach Volhard.

| Gegeben              |                         | Gefunden             |                         |
|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Thallium<br><i>g</i> | Quecksilber<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Quecksilber<br><i>g</i> |
| 0,6300               | 0,4980                  | 0,6302               | 0,4990                  |
| 0,0630               | 0,8300                  | 0,0624               | 0,8296                  |
| 0,1260               | 0,2490                  | 0,1263               | 0,2484                  |

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 4, 431 (1865).



2. Auf je 0,1 g Hg werden 1—2 g Sulfosalicylsäure zugegeben. Dann wird Ammoniak zugefügt, wobei keine Trübung auftreten darf, und 2 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Im weiteren wird wie unter 1. verfahren.

Der Vorgang 2 ist nur statthaft, wenn Tl (I) und Hg (II) vorliegen. Ist das Thallium dreiwertig, so führt Verfahren 1 zum Ziel, wobei das Thallsalz reduziert wird.

| Gegeben  |             | Gefunden |             |
|----------|-------------|----------|-------------|
| Thallium | Quecksilber | Thallium | Quecksilber |
| g        | g           | g        | g           |
| 0,3150   | 0,8300      | 0,3149   | 0,8291      |
| 0,3780   | 0,3320      | 0,3784   | 0,3324      |
| 0,1890   | 0,1660      | 0,1895   | 0,1659      |

Trennung von Thallium und Kupfer. Die älteren Verfahren von Crookes, der Tl und Cu nach Reduktion mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  gemeinsam mit KJ fällte und dann den CuJ-Niederschlag unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in Ammoniumhydroxyd löste oder Tl in cyanalischer Lösung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällte, sowie die Methode von Willm, der mit KOH trennte, sind fehlerhaft.

Versetzt man aber eine ammoniakalische Lösung mit soviel KCN, dass sie klar wird, so kann man unbedenklich Thalliumchromat ausfällen. Tl (III) wird nicht gelöst. Das Filtrat wird nach Zufügen von genügend  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  stark schwefelsauer gemacht und bis zur quantitativen Fällung des  $\text{Cu}_2\text{S}$  gekocht.

| Gegeben  |        | Gefunden |        |
|----------|--------|----------|--------|
| Thallium | Kupfer | Thallium | Kupfer |
| g        | g      | g        | g      |
| 0,0252   | 0,0997 | 0,0257   | 0,0997 |
| 0,3780   | 0,1994 | 0,3788   | 0,1989 |
| 0,6300   | 0,0498 | 0,6305   | 0,0502 |
| 0,6300   | 0,3988 | 0,6292   | 0,3983 |

Trennung von Thallium und Wismut. Eine Trennung mittels  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , die Crookes gelegentlich ausführte, hat den Nachteil, dass basisches Wismutcarbonat in überschüssigem Natriumcarbonat etwas löslich ist. — Leicht ist es, das Wismut als Phosphat zu fällen und das Thallium im Filtrat als Chromat. Die Lösung soll so weit verdünnt sein, dass etwa 0,1 g Bi in 100 ccm enthalten sind. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  versetzt, wobei krystallines  $\text{BiPO}_4$  ausfällt, das bis zur Gewichtskonstanz geglüht wird. — Ist die Thalliumkonzentration gross im Vergleich zu der des Wismuts, so ist diese Trennung nicht anwendbar, weil Thallium mitgerissen wird und die doppelte Fällung wegen der Schwerlöslichkeit von  $\text{BiPO}_4$  Schwierigkeiten bereitet.

| Gegeben            |                      | Gefunden           |                      |
|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Wismut<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Wismut<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> |
| 0,7178             | 0,0446               | 0,7177             | 0,0450               |
| 0,4785             | 0,2233               | 0,4790             | 0,2240               |
| 0,4785             | 0,4467               | 0,4784             | 0,4469               |
| 0,0479             | 0,8934               | 0,0500             | 0,8938               |

Die Trennung des Thalliums von Arsen mittels Schwefelwasserstoffs ist unscharf. Aber die schon von F. Mach und W. Lepper<sup>1)</sup> ausgeführte Trennung des Thalliums von As(V) mit Chromat in ammoniakalischer Lösung gibt gute Werte. L. Moser und J. Ehrlich<sup>2)</sup> haben ferner das Arsen in Gegenwart von KBr aus salzsaurer Lösung abdestilliert.

Die Trennung des Thalliums von Antimon muss nach A. Lamy und A. L. Des Cloiseaux<sup>3)</sup>, die  $\text{TiI}_2$  fällten, doppelt durchgeführt werden. Moser und Brukl oxydieren zu Sb (V) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in ammoniakalischer Lösung. Dann wird das Thallium wieder als Chromat gefällt und das Antimon aus dem Filtrat, nach vorheriger Reduktion, in schwefelsaurer Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$ .

| Gegeben              |                     | Gefunden             |                     |
|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Thallium<br><i>g</i> | Antimon<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Antimon<br><i>g</i> |
| 0,4782               | 0,1890              | 0,4778               | 0,1902              |
| 0,0797               | 0,2363              | 0,0793               | 0,2352              |
| 0,2394               | 0,1418              | 0,2385               | 0,1422              |

Zinn von Thallium zu trennen ist mit Hilfe von Weinsäure oder Sulfosalicylsäure nicht möglich, da diese Komplexe in ammoniakalischer Lösung zu leicht hydrolysieren, sodass der  $\text{Ti}_2\text{CrO}_4$ -Niederschlag  $\text{SnO}_2$ -haltig wird. Man fällt daher am besten erst das Zinn als Dioxhydrat.

Vorschrift. Die saure Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, mit wenig Essigsäure und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  versetzt, auf 500 *ccm* verdünnt und gekocht. Man lässt heiss stehen und filtriert heiss, damit  $\text{TiCl}$  in Lösung

| Gegeben              |                  | Gefunden             |                  |
|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| Thallium<br><i>g</i> | Zinn<br><i>g</i> | Thallium<br><i>g</i> | Zinn<br><i>g</i> |
| 0,6376               | 0,4530           | 0,6375               | 0,4538           |
| 0,0797               | 0,4530           | 0,0788               | 0,4524           |
| 0,6376               | 0,0453           | 0,6380               | 0,0460           |
| 0,3188               | 0,0906           | 0,3188               | 0,0908           |

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **68**, 36 (1926). — <sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 437 (1920); vergl. auch diese Ztschrft. **63**, 40 (1923). — <sup>3)</sup> Ann. Chim. [4] **17**, 310 (1869); vergl. diese Ztschrft. **9**, 384 (1870).

bleibt. Es wird mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltigem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Thallium als Chromat niedergeschlagen. — Sind mehr als 0,5 g Zinn vorhanden, so ist die Zinnfällung zu wiederholen.

Die Trennung des Thalliums von Selen. Das Selen liesse sich durch Reduktion mit schwefliger Säure oder Hydroxylamin abscheiden, doch ist die Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels zeitraubend. Moser und Brukl empfehlen daher, erst das Thallium aus ammoniakalischer Lösung als Chromat zu fällen und das Selen durch Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat im Filtrat zu bestimmen.

| Gegeben       |            | Gefunden      |            |
|---------------|------------|---------------|------------|
| Thallium<br>g | Selen<br>g | Thallium<br>g | Selen<br>g |
| 0,5040        | 0,2718     | 0,5052        | 0,2718     |
| 0,1260        | 0,5436     | 0,1262        | 0,5440     |
| 0,2520        | 0,0544     | 0,2524        | 0,0540     |
| 0,0630        | 0,2176     | 0,0627        | 0,2166     |

*Studien an seltenen Erden.* S. Freed<sup>1)</sup> will versuchen, eine Trennung der seltenen Erden auf Grund ihrer verschiedenen Ionenradien auszuarbeiten. Die hydratisierten Ionen, wie  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$  und  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ , die sich in der Grösse relativ weniger unterscheiden als die wasserfreien, sind dazu schlecht geeignet, weshalb die Fraktionierung in Lösungen so grosse Schwierigkeiten bietet. Es wird daher an eine Krystallisation aus Schmelzen gedacht, die nur wenig oder kein Wasser enthalten. Vielleicht gelangt man mit Acetaten, die gewöhnlich nur 1 oder  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$  enthalten, zu Erfolgen. Die Temperatur muss aus thermodynamischen Gründen möglichst niedrig gehalten werden, um bei kleineren Differenzen des Energieinhalts zweier Salze eine wirksame Trennung zu erzielen. Auch eine Krystallisation aus stark gekühlten alkoholischen Lösungen wäre denkbar. Versuche zur Beantwortung dieser Fragen sind in Aussicht gestellt.

J. Kendall und B. L. Clarke<sup>2)</sup> liessen die Ionen eine lange, mit Agar-Agar-Gel gefüllte Röhre durchwandern. Ein beachtlicher Trennungsgrad wurde auf diese Weise bei Gemischen von Yttrium und Erbium, Neodym und Praseodym, Gadolinium und Samarium erzielt, der mit zunehmender Länge des Elektrolysierrohres wuchs.

P. W. Selwood und B. S. Hopkins<sup>3)</sup> zeigen, dass die Trennung der seltenen Erden auf Grund ihrer verschiedenen Ionenwanderungsgeschwindigkeiten in Lösungen nicht durchführbar ist. Gemische von Neodym mit Samarium oder Praseodym zeigten nach der Elektrolyse keinerlei Änderung in der Zusammensetzung.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 3906 (1931). — <sup>2)</sup> Proc. Nat. Acad. Washington **11**, 393 (1925); vergl. diese Ztschrft. **70**, 66 (1927). — <sup>3)</sup> Trans. Americ. Electrochem. Soc. **55**, Sep. (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 1436 (1929).

Selwood und Hopkins versuchten ferner eine Trennung der seltenen Erden dadurch zu erreichen, dass sie die Lösungen durch ein inhomogenes Magnetfeld ( $> 10000$  Gauß/cm) von unten nach oben steigen ließen. Dicht über dem Magneten konnte ein Teil der Flüssigkeit abgefangen werden. Erfolg war nicht beschieden. Es müsste, wie die Verfasser überschlagen, eine etwa  $10^3$ mal grössere magnetische Inhomogenität zur Wirkung gelangen.

Eine kritische Untersuchung der bekannteren Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Cers ist von G. Autié<sup>1)</sup> vorgenommen worden. Es handelt sich immer um Oxydations-Reduktionsmethoden. Nach dem Vorgang von A. Job<sup>2)</sup> werden nur dann brauchbare Werte erhalten, wenn die Oxydation von  $Ce^{III}$  zu  $Ce^{IV}$  in stark salpetersaurer Lösung mit Bleidioxyd erfolgt und ein Überschuss von letzterem möglichst vermieden wird. Die Titration des Filtrats mit  $H_2O_2$  und  $KMnO_4$  ist dann annähernd quantitativ. Benutzt man nach einem Vorschlag von G. v. Knorre<sup>3)</sup>  $FeSO_4$  statt  $H_2O_2$  zur Reduktion des vierwertigen Cers, so erhält man wegen der Umkehrbarkeit der Reaktion  $Ce^{IV} + Fe^{II} \rightleftharpoons Ce^{III} + Fe^{III}$  zu niedrige Werte. Es hat deshalb auch v. Knorre selbst ein anderes Verfahren empfohlen, das Kalium- oder Ammoniumpersulfat zur Oxydation und  $H_2O_2$  zur Reduktion verwendet. Da in der schwach sauren Lösung immer ein geringer Niederschlag von Ceroxydhydrat erhalten wird, ist die Titration aber nur exakt, wenn der Niederschlag abfiltriert und nach dem Lösen in  $HNO_3$  besonders titriert wird. Besser ist in stärker saurer Lösung zu arbeiten, was W. Biltz und H. Pieper<sup>4)</sup> rieten. Mit Natriumwismutat, das v. Knorre auch verwendete, werden im allgemeinen zu niedrige Werte erhalten, ebenfalls wenn hier  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  an Stelle von  $H_2O_2$  genommen wird, was F. J. Metzger<sup>5)</sup> tat. Titrationen saurer Lösungen mit  $KMnO_4$  in der Wärme, die G. A. Barbieri<sup>6)</sup> vorschlug, gestatten keine genaue Endpunktsbeobachtung, auch wenn Phosphorsäure zugesetzt wird, um die Cerlösung zu entfärben. Auf potentiometrischem Wege ist das Resultat nicht besser. Geeigneter ist die Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lösung nach R. J. Meyer und A. Schweitzer<sup>7)</sup>. Die Cerlösung wird zu einer Lösung von  $KMnO_4$  bekannten Gehalts gegeben bis Entfärbung eintritt. Auf diese Weise wird die Autoxydation des  $Ce^{III}$  vermieden. Während in sodahaltiger Lösung schlechte Werte erhalten werden, sind die mit Zinkoxyd oder Magnesiumoxyd bei  $60-70^\circ$  ausgeführten Analysen recht befriedigend.

Das Verfahren von J. Štěrba-Boehm und V. Matula<sup>8)</sup>, das Ammoniumpersulfat in ammoniakalischer Lösung zur Oxydation und Kaliumjodid zur Reduktion verwendet, gibt nur dann brauchbare Werte,

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. de France [4] **41**, 1535 (1927). — <sup>2)</sup> Compt. rend. **128**, 101 (1899). — <sup>3)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 1924 (1900). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **134**, 13 (1924); vergl. auch diese Ztschrft. **70**, 434 (1927). — <sup>5)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 642 (1910). — <sup>6)</sup> Atti de R. Accad. dei Lincei Rend. [6] **9**, 37 (1926). — <sup>7)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **54**, 104 (1907); vergl. diese Ztschrft. **48**, 684 (1909). — <sup>8)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 401 (1925).



wenn zugleich seltene, z. B. Ytter-Erden zugegen sind. Eine Verbesserung wurde auch durch Zusatz von Aluminium erreicht.

Ph. E. Browning und H. E. Palmer<sup>1)</sup> bedienten sich des Kaliumferricyanids zur Oxydation von  $Ce^{III}$  in alkalischer Lösung und titrierten im Filtrat das gebildete Ferrocyanid mit  $KMnO_4$ . Es werden, da die Adsorptionsverluste nicht bedeutend sind, gute Werte erhalten. O. Tomiček<sup>2)</sup> benutzte dasselbe Verfahren zur elektrometrischen Titration, wobei er mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung arbeitete, um das Cer als komplexes Carbonat in Lösung zu halten. Zur Vermeidung der Luftoxydation wird in einer  $CO_2$ -Atmosphäre titriert. Die Ferricyanidlösung war 0,25 n.

Nach M. L. Séquart lassen sich die Cersalze durch Glühen an der Luft in  $CeO_2$  überführen. Wird dieses in Ferroammoniumsulfat-Schwefelsäure gelöst, so lässt sich der Cergehalt durch Rücktitration mit  $KMnO_4$  bestimmen. Bei reinen Cersalzen ist es aber ausserordentlich schwierig, eine vollständige Lösung des Cerdioxyds zu erreichen, weshalb von dieser Methode abgeraten wird.

Als noch nicht genügend erprobt, teilt G. Autié die Möglichkeit mit, die Cersalze in Peroxyde zu verwandeln, die sich leicht in Cerosalze überführen lassen. Die Kalium-Cercarbonat enthaltende Lösung wird tropfenweise so lange mit  $H_2O_2$  versetzt, als noch ein rotbrauner Niederschlag entsteht, der sich in überschüssigem Carbonat auflöst. Beim Kochen erhält man alsdann die Ceroverbindungen, wobei die Farbe der Lösung hellgelb wird. Das Cerooxydhydrat wird in  $HNO_3$  gelöst und mit  $H_2O_2$  titriert, wobei von letzterem ein grösserer Überschuss zu vermeiden ist, da sonst die Reaktion  $Ce^{III} \rightarrow Ce^{IV} + \oplus$  eintritt. Offenbar wird mit  $KMnO_4$  zurückgemessen; Angaben darüber fehlen. Die vorläufigen Werte sind zugänglich. — Als die brauchbarsten Verfahren werden das von G. v. Knorre mit  $K_2S_2O_8$  in alkalischer Lösung, das von Meyer und Schweitzer mit  $KMnO_4$  und die potentiometrische Bestimmung von Tomiček empfohlen.

Die potentiometrische Bestimmung des Cers ist von K. Someya<sup>3)</sup> näher studiert worden. Sie wird von ihm nach der Oxydation von  $Ce^{III}$  zu  $Ce^{IV}$  in saurer Lösung und Rücktitration des dazu gebrauchten überschüssigen Natriumwismutats mit Ferrosulfat durchgeführt. F. J. Metzger<sup>4)</sup> hatte früher Ferrosulfat im Überschuss angewendet und diesen mit  $KMnO_4$  zurücktitriert. Ph. E. Browning und H. E. Palmer<sup>5)</sup> hatten  $K_3[Fe(CN)_6]$  in alkalischer Lösung als Oxydationsmittel verwendet und das erhaltene Ferrocyanid nach dem Ansäuern manganometrisch gemessen. O. Tomiček<sup>6)</sup> änderte das Verfahren so ab, dass auf die Rücktitration verzichtet werden konnte. Die Titration in alkalischer Lösung erfordert aber strengen Ausschluss von Sauerstoff und ausserdem

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **59**, 71 (1908); vergl. diese Ztschrft. **58**, 360 (1919). — <sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 775 (1924); **44**, 410 (1925). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **168**, 56 (1928). — <sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 523 (1909). — <sup>5)</sup> a. a. O. — <sup>6)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 410 (1925).

eine ungefähre Kenntnis der Cer-Konzentration, weshalb K. Someya den anfangs gekennzeichneten Weg einschlug.

Der Cergehalt der verwendeten Lösung wird nach der Oxalatomethode bestimmt. Die Oxydation wird durch Zusatz von 2 g Natriumwismutat in der Wärme erreicht, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Alsdann wird, je nach der Konzentration der Lösung, mit 0,1 n- oder 0,005 n- $\text{FeSO}_4$ -Lösung potentiometrisch titriert. Als Indikatorelektrode dient ein blanker Platindraht, als Bezugslektrode eine n-Kalomelhalbzelle. Der Umschlag erfolgt bei etwa 0,85 Volt. — Für die vollständige Oxydation ist eine Mindestsäurekonzentration von 6,4—12 n erforderlich.

Die Löslichkeit der Oxalate von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium und Gadolinium in Wasser haben L. A. Sarver

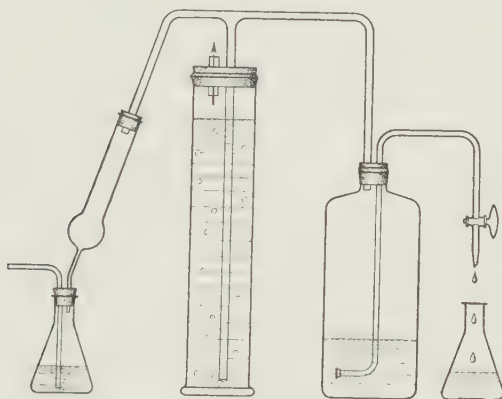


Abb. 9.

und P. H. M. P. Brinton<sup>1)</sup> bestimmt. Sie arbeiteten mit spektroskopisch geprüften Präparaten. Die gesättigten Lösungen wurden in einem Thermostaten von  $\pm 0,10$  Temperaturkonstanz bereitete, indem die Salze in verschlossenen Flaschen wenigstens 24 Stunden mit destilliertem Wasser geschüttelt wurden. Zum Absitzenlassen des Ungelösten wurden die Lösungen bis zur Klärung, die mehrere Stunden in Anspruch nahm, in dem Bad belassen. Alsdann wurden mittels Druckpipetten (Abb. 9) die trübungsfreien Lösungen entnommen.

Es wurden gravimetrische Bestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. Die ersteren wurden durch Eindampfen von bis zu 1000 ccm zur Trockne und Glühen des mit Salpetersäure behandelten Rückstandes zum Oxyd ausgeführt. In den Fällen, wo es schwierig war, ein konstantes Gewicht zu erhalten, wurde der niedrigste Wert gewählt. Den Berechnungen wurden die Formeln  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  zu Grunde gelegt. Die ausführlich behandelten experimentellen Einzelheiten lese man im Original.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 49, 943 (1927).

Löslichkeit der wasserfreien Oxalate seltener Erdmetalle  
in 1 l Wasser von 25°.

| Metall                            | La<br>mg | Ce<br>mg | Pr<br>mg | Nd<br>mg | Sm<br>mg |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Durch Wägung bestimmt . . .       | 2,14     | 1,09     | 1,49     | 1,48     | 1,48     |
| Aus der Leitfähigkeit berechnet . | 2,06     | 0,80     | 2,15     | 1,98     | 1,37     |

Die Leitfähigkeitswerte wurden mit Hilfe der Gleichung  $n = \frac{1000 \kappa}{\Lambda \infty}$  berechnet. ( $n$  = Grammäquivalente je l,  $\kappa$  = spezifische Leitfähigkeit,  $\Lambda \infty$  = Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Die  $\Lambda \infty$ -Werte waren von A. Aufrecht<sup>1)</sup> für Ce (72,1), Pr (71,4) und Nd (71,1) von H. Ley<sup>2)</sup> für La (67,3) und von E. Rimbach und A. Schubert<sup>3)</sup> für Sm (71,7) bestimmt worden. Die auf verschiedenen Wegen ermittelten Zahlen stimmen untereinander verhältnismäßig gut überein, weichen aber sehr beträchtlich von denen ab, die Rimbach und Schubert gemessen hatten.

Es ist ferner die Löslichkeit der Oxalate in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen allein und mit Zusätzen von Oxalsäure studiert worden. Aus den umfangreichen, durch mehrere Diagramme veranschaulichten Messungen, soll nur das für den Analytiker wichtigste Ergebnis hervorgehoben werden. Es wird abgeraten, mit Schwefelsäure zu arbeiten, da die Sulfate so schwer löslich sind und nicht vollständig zu Oxyden verglüht werden können. Die Löslichkeit in Salpetersäure ist zu groß und wird erst durch Sättigung mit Oxalsäure so weit herabgesetzt, dass eine weitgehende Fällung zu erzielen ist. In einem Gemisch von je 0,5 n-Salzsäure und Oxalsäure beträgt die Löslichkeit der Oxalate von Lanthan 20 mg je l und die des Cers 15 mg je l, während diejenige von Pr, Nd, Sm und Gd nur einige wenige mg je l ausmacht. Um auch die ersten beiden Metalle so weitgehend zu fällen, mußte die Lösung mit Oxalsäure gesättigt werden, was am besten in der Hitze unter Rühren vorgenommen wird. Das Ansäuern mit Salzsäure ist immer ratsam, um die Bildung basischer Salze zu verhüten. Die Löslichkeit der Oxalate in Säuren ergibt eine Reihe der untersuchten Metalle, die im allgemeinen der von W. Klemm entwickelten Systematik der seltenen Erden entspricht.

E. Delauney<sup>4)</sup> führte quantitative Bestimmungen von Neodym und Praseodym mit Hilfe der photographischen Absorptions-spektralanalyse durch. Zwischen der Breite der Banden und der Schichtdicke der Lösung besteht bei bestimmter Konzentration eine einfache Beziehung. Auf Grund des Beerschen Gesetzes lässt sich die

<sup>1)</sup> Dissertation, Berlin 1904. — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. **30**, 193 (1899). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. **67**, 183 (1909). — <sup>4)</sup> Compt. rend. **185**, 354 (1927).

Konzentration einer unbekannten Lösung berechnen, wenn die Schichtdicke  $d$  ist, und die entsprechenden Werte aus der Eichkurve  $c_1$  und  $d_1$  sind:

$$c = \frac{c_1 d_1}{d}.$$

R. W. Ball und L. F. Yntema<sup>1)</sup> gelang auf elektrochemischem Weg die Trennung des Ytterbiums von Yttrium, Erbium und Thulium. Sie lösten 10 g des roten Oxydgemisches, das 1—2% Yb enthielt, in Salzsäure, dampften den überschüssigen Chlorwasserstoff ab, verdünnten auf 400 *ccm* und versetzten mit 4 *ccm* Schwefelsäure (D 1.84). Es wurde mit einer Quecksilberkathode, 110 Volt und 0,025 *qcm* elektrolysiert. Nach der ersten Stunde wurde eine Dunkelfärbung der ursprünglich roten Lösung beobachtet, die bald verschwand und nach 32 Stunden durch ein klares Grün ersetzt wurde. Es war jetzt noch das Absorptionsspektrum des Erbiums zu sehen, während der rote Teil dunkel war. Nach 80 Stunden begann sich ein grünlichweisser Niederschlag zu bilden. Nach weiteren 30 Stunden wurde dieser abfiltriert, mit ausgekochtem Wasser gewaschen und in Salpetersäure gelöst, wobei eine lebhafte Entwicklung von Stickoxyden auftrat. Nach der Fällung verunreinigender Schwermetalle mit  $H_2S$  wurde mit Oxalat gefällt und zu weissem Oxyd verglüht. Dieses bestand zu 98% aus  $Yb_2O_3$ , wie die funkenspektrographische Prüfung durch P. W. Selwood ergab. — Bei grösseren Ytterbiumgehalten bildet sich der Niederschlag auf der Kathode rascher. Der Analyse nach liegt ein wasserhaltiges Ytterbium(2)-sulfat vor. Es wird um so eher gebildet, je geringer die Stromdichte und die Konzentration der Lösung sind, während die Wasserstoff-Ionen-Konzentration gross sein muss, ebenfalls die Überspannung der Kathode. Ytterbium(2)-sulfat löst sich in Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Das  $Yb^{++}$ -Ion ist grün gefärbt; es wird von Wasserstoff-Ion nach der Gleichung  $2 Yb^{++} + 2 H^+ \longrightarrow 2 Yb^{+} + H_2$  in die dreiwertige Stufe übergeführt.

W. Prandtl<sup>2)</sup> stellte reines Erbiumoxyd dar. Ein in geringen Mengen andere seltene Erden enthaltendes Erbiumbromat wurde durch wiederholte fraktionierte Krystallisation von Holmium gereinigt. Dann wurden die mittleren Anteile in Nitrate umgewandelt, mit  $Cd(NO_3)_2$  und  $NH_4NO_3$  versetzt, um mit  $NH_4OH$  fraktioniert gefällt zu werden. In den Kopffractionen waren so Ytterbium, Cassiopeium und Thulium angereichert, während die Endlaugen Yttrium und wenig holmiumhaltiges Erbium führten. Das von Cadmium befreite Oxyd enthält nun noch wenig Y und Spuren von Ho und Tu. Die letzteren kann man durch nochmalige Bromatfraktionierung weitgehend und das erstere durch fraktionierte Ferrocyanidfällung entfernen, nachdem in Nitrat umgewandelt worden ist. Das Ferrocyanid des Thuliums ist etwas schwerer, das des Holmiums etwas leichter löslich als das des Erbiums, sodass die mittleren Anteile genommen werden. Die Niederschläge werden in verdünnter Natronlauge behandelt und mit Salpetersäure versetzt,

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 4264 (1930). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **198**, 157 (1931).



bis sauer, worauf heiss mit Oxalsäure doppelt gefällt wird. Durch Glühen wird dann ein recht reines Erbiumoxyd erhalten, das nur noch eben nachweisbare Spuren von Thulium enthält.

Die Basizität der seltenen Erden wurde kürzlich von G. Endres<sup>1)</sup> nach einem neuen Verfahren bestimmt. Die Dissoziationskonstanten schwerlöslicher Hydroxyde lassen sich nach den bekannten Verfahren nicht ermitteln. Als Maß für die Stärke der Basizität wird deshalb in den meisten Fällen der Hydrolysegrad der Salze gewählt. Die dabei erhaltenen basischen Reihen sind aber je nach der Wahl des Anions verschieden. Die Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf elektrometrischem Wege, die R. J. Meyer und E. Bodländer<sup>2)</sup> sowie J. H. Kleinheksel und H. C. Kremers<sup>3)</sup> an Chloridlösungen durchführten, ergab Werte, die sich zu wenig von einander unterschieden, um eine sichere Aussage über die Reihenfolge der Erdhydroxyde machen zu können, worauf ersterer später auch hingewiesen hat. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Carbonate, die P. H. M. P. Brinton und C. James<sup>4)</sup>, die Zersetzungsdrucke der Sulfate, die L. Wöhler und M. Grünzweig<sup>5)</sup> maßen, und die Umsetzung von Sulfatlösungen mit Jodid-Jodat-Gemischen von S. H. Katz und C. James<sup>6)</sup> führten zu unterschiedlichen Reihen. Ein neuer Weg ist durch die von W. Prandtl und J. Lösch<sup>7)</sup> bei der fraktionierten Hydroxydfällung gewonnenen Ergebnisse aufgezeigt worden.

Bei gleicher Hydroxyl-Ionen-Konzentration, wie sie in geeigneten Lösungen nach Zusatz zweier Erdnitrate mit den Metallen  $\text{Me}_I$  und  $\text{Me}_{II}$  erhalten bleibt, ist nach dem Massenwirkungsgesetz für den in Lösung bleibenden Anteil

$$\frac{[\text{Me}_I^{+++}]}{[\text{Me}_{II}^{+++}]} = \frac{K_I [\text{Me}_I(\text{OH})_3]}{K_{II} [\text{Me}_{II}(\text{OH})_3]} = \frac{L[\text{Me}_I(\text{OH})_3]}{L[\text{Me}_{II}(\text{OH})_3]}.$$

Wird als wahrscheinlich angenommen, dass innerhalb der seltenen Erden das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte gleich dem der Dissoziationskonstanten ist, wobei das Verhältnis  $[\text{Me}_I(\text{OH})_3]/[\text{Me}_{II}(\text{OH})_3] = 1$  gesetzt wird, so gestattet die Bestimmung der gelösten Hydroxyde einen Vergleich ihrer Basizitäten, wenn die Konzentration der undissoziierten Hydroxyde in der Lösung zu vernachlässigen ist; denn nur in diesem, hier erfüllten Fall ist die Unabhängigkeit des Quotienten  $\frac{K_I}{K_{II}}$  von der Hydroxyl-Ionen-Konzentration mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zu verstehen.

Zu den Messungen wurden ammonium- und cadmiumnitrathaltige Ammoniaklösungen verwendet, deren  $\text{p}_H$ -Wert  $< 9$  war, damit noch ein lytisch fassbarer Anteil des Erdmetalls in Lösung blieb.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **205**, 321 (1932). — <sup>2)</sup> Naturwissenschaften **2**, 786 (1914) und Ztschrft. f. anorg. Chem. **147**, 229 (1925). — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 959 (1928). — <sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 1446 (1921). — <sup>5)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1726 (1913). — <sup>6)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **36**, 779 (1914). — <sup>7)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **127**, 209 (1923).

Eine Neodymfällung wurde beispielsweise folgendermaßen ausgeführt. Die Pufferlösung, bereitet aus 20,0 *ccm* 5 m- $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung, 24,31 *ccm* 2,16 m- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 28,2 *ccm* 3,548 m- $\text{NH}_3$ -Lösung und 16,62 *ccm* Wasser, wurde zunächst in einer Druckflasche 6 Stunden auf 100° erhitzt, um eine konstante Wasserstoff-Ionen-Konzentration sich einstellen zu lassen. Zu der heißen Lösung wurden unter kräftigem Schütteln 10,87 *ccm*  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit einem Gehalt von 2 Millimolen gegeben: das Ganze wurde 12 Stunden bei 100° belassen. Das Gesamtvolumen betrug nun 100 *ccm*, wodurch die Konzentration an  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0,525 m, an  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  je m geworden war. Der Niederschlag des Neodymhydroxyds wurde auf einer vorgewärmten Glasfilternutsche rasch (1—2 Minuten) abgesaugt und ohne vorheriges Waschen in Salpetersäure gelöst. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak wurde 2 Stunden  $\text{H}_2\text{S}$  durchgeleitet, um mitgerissenes Cadmium zu fällen. Das Sulfid wurde abfiltriert und das Neodym alsdann heiß mit Oxalsäure gefällt. Durch Verglühen des Oxalats wurden 0,244 g  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  erhalten. Es waren also  $0,336 - 0,244 = 0,092$  g  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  in Lösung geblieben, entsprechend 5,47 Millimol je l. Die verwendeten Pufferlösungen waren stets m in bezug auf  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und 0,2—1,05 m an  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Es konnten hier bis zu 20 Millimol Erdhydroxyd je l gefällt werden, ohne dass eine Änderung im  $p_{\text{H}}$ -Wert eintrat. — Es hatte sich gezeigt, dass die Konzentration der gelösten Erde mit steigendem Cadmium-Gehalt wuchs und mit zunehmender Temperatur fiel. Je nach der Natur des Metalls wurde die Cadmiumkonzentration in den genannten Grenzen geändert, während die Temperatur von 100° durchweg als bestens geeignet ausgewählt wurde, sodass optimale Hydroxyl-Ionen-Konzentration herrschte. — Da die verwendeten Pufferlösungen nie sauer reagieren, ist es unmöglich, mit ihrer Hilfe die Basizität derjenigen Elemente zu bestimmen, die schwächer basisch als Dysprosium sind. — Das Löslichkeitsprodukt des Yttriumhydroxyds wurde willkürlich gleich 1 gesetzt; damit wurde die folgende Reihe der Basizitäten erhalten.

Basizitätsverhältniszahlen einiger seltener Erden.

| 39<br>Y | 57<br>La | 59<br>Pr | 60<br>Nd | 62<br>Sm | 64<br>Gd | 66<br>Dy |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1       | 1300     | 80       | 47       | 8        | 3,4      | 0,5      |

Aus dem beobachteten Parallelismus zwischen Ionenradius und Basizität wurde eine Einteilung sämtlicher seltener Erden in Gruppen ähnlicher Basizität vorgenommen.

|              |   |            |               |   |            |
|--------------|---|------------|---------------|---|------------|
| Neodymerden  | $\left\{ \begin{array}{l} 58 \text{ Ce} \\ 59 \text{ Pr} \\ 60 \text{ Nd} \\ 61 \text{ —} \end{array} \right\}$ | Ceriterden | Erbinerden    | $\left\{ \begin{array}{l} 65 \text{ Tb} \\ 66 \text{ Dy} \\ 67 \text{ Ho} \\ 68 \text{ Er} \\ 69 \text{ Tu} \end{array} \right\}$ | Yttererden |
| Gadolinerden | $\left\{ \begin{array}{l} 62 \text{ Sm} \\ 63 \text{ Eu} \\ 64 \text{ Gd} \end{array} \right\}$                 |            | Ytterbinerden | $\left\{ \begin{array}{l} 70 \text{ Yb} \\ 71 \text{ Cp} \end{array} \right\}$  |            |

*Beiträge zum analytischen Verhalten des Germaniums.* Den Nachweis von Germanium haben W. Geilmann und K. Brünger<sup>1)</sup> wesentlich verschärft. Die von J. Papish<sup>2)</sup> ausgeführten Spektralanalysen an Mineralien erfordern zum direkten Nachweis des Germaniums eine grosse Dispersion des Spektrographen, um die vielen Linien zu trennen. Die Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises lässt sich aber dadurch erhöhen, dass man nicht das Ge führende Material direkt prüft, sondern das  $\text{GeCl}_4$ -Destillat, das im  $\text{HCl}$ -Strom zu erhalten ist. Bei dieser chemischen Anreicherung genügt ein Spektrograph mittlerer Empfindlichkeit. Es genügte dem Verfahren ein Apparat von Fuess, der, mit Quarzoptik ausgestattet, ein Spektrum von 10 cm Länge mit dem Gebiet 2000—6000 Å lieferte. Es wurde das Funkenspektrum der Lösung aufgenommen, während zwischen Kohleelektroden ein kondensierter Funke von 12000 Volt erzeugt wurde, wobei eine grössere Selbstinduktionsspule im Schwingungskreis lag. Die Elektroden von 40 mm Länge und 5 mm Stärke bestanden aus reinstem Achesongraphit, der mit mehrfach gewechselter Salzsäure ausgekocht und zur gänzlichen Entfernung flüchtiger Chloride 1 Stunde auf 1100° erhitzt wurde. Auf diese Weise waren alle störenden Linien ausgeschaltet. Die eine Elektrode war mit einer 25 mm fassenden Bohrung zur Aufnahme der Lösung versehen, während die andere Elektrode schneidenförmig ausgebildet war. Die Belichtungszeit wurde auf 2 Minuten bemessen, während derer die Lösung völlig verdampft. Für die Aufnahmen bewährten sich höchst empfindliche, orthochromatische Spezialfliegerplatten von Perutz, München.

Empfindlichkeit des spektrographischen Nachweises. Bei einem Gehalt von 0,001% Ge und Verwendung von 25 ccm Lösung sind die Linien 3039,1; 2754,6 und 2651,6 noch erkennbar, sodass die kleinste auffindbare Ge-Menge 0,25  $\gamma$  beträgt. J. Papish<sup>3)</sup> hatte noch 0,1  $\gamma$  durch die Linien 3039,1 und 2651,6 (1) nachweisen können. Gold- und Platinelektroden, wie sie J. Formánek<sup>4)</sup> und H. Lundegårdh<sup>5)</sup> gebrauchten, sind weniger geeignet als solche aus Kohle. Die letzten Linien verschwanden schon bei 0,075%. H. Töpelmann<sup>6)</sup> machte dieselbe Erfahrung bei der Spektralanalyse tellurhaltiger Lösungen. Von Geilmann und Brünger wurde die S. 153 abgedruckte Tabelle über die Empfindlichkeiten der stärksten Germaniumlinien veröffentlicht.

Konzentration des Germaniums durch Sulfidfällung. Da die Grenze des spektroskopischen Nachweises von Germanium bei 0,001% liegt, ist der Nachweis in noch verdünnteren Lösungen nur indirekt möglich, indem eine Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  vorangeschickt wird. Die günstigste  $[\text{H}^+]$ -Konzentration dafür hat eine 3—4 n-HCl-Lösung. Es waren so 2  $\gamma$  Ge je 10 ccm noch sicher zu erkennen, wenn das  $\text{GeS}_2$  in 1,5 n-Kali-

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **196**, 312 (1931). — <sup>2)</sup> Economic Geology **23**, 660 (1928). — <sup>3)</sup> New occurrences of Germanium, Economic Geology **23**, 665 (1928). — <sup>4)</sup> Die qualitative Spektralanalyse, 2. Aufl., S. 74 (1905). — <sup>5)</sup> Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, G. Fischer, Jena 1929. — <sup>6)</sup> Diese Ztschrft. **82**, 291 (1930).

Funkenspektrum von Germanium in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung.

| Wellen-<br>länge<br>in Å | Konzentration: g je 100 ccm. |      |     |      |      |       |       |       |       |        |       |        |       |
|--------------------------|------------------------------|------|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
|                          | 1,0                          | 0,75 | 0,5 | 0,25 | 0,10 | 0,075 | 0,050 | 0,025 | 0,010 | 0,0075 | 0,005 | 0,0025 | 0,001 |
| 3269,5                   | ++                           | ++   | ++  | ++   | +    | +     | +     | ±     |       |        |       |        |       |
| 3124,8                   | +                            |      |     |      |      |       |       |       |       |        |       |        |       |
| 3067,0                   | +                            |      |     |      |      |       |       |       |       |        |       |        |       |
| 3039,1                   | ++                           | ++   | ++  | ++   | ++   | ++    | ++    | ±     |       |        |       |        |       |
| 2829,1                   | +                            | ±    | ++  | ++   | ++   | ++    | ++    | +     | +     | +      | +     | +      | ±     |
| 2754,6                   | ++                           | ++   | ++  | ++   | ++   | ++    | ++    | +     | +     | +      | ±     | ±      |       |
| 2740,4                   | +                            | +    | +   | +    | ±    | +     | +     | +     | +     | +      | +     | +      | ±     |
| 2709,6                   | ++                           | ++   | ++  | ++   | +    | +     | +     |       |       |        |       |        |       |
| 2691,3                   | ++                           | ++   | ++  | ++   | +    | +     | +     |       |       |        |       |        |       |
| 2651,6                   | ++                           | ++   | ++  | ++   | ++   | ++    | ++    | +     | +     | +      | ±     | ±      |       |
| 2592,5                   | ++                           | ++   | ++  | ++   | ++   | ++    | ++    | ++    | +     | +      | ±     | ±      |       |
| 2589,2                   | +                            | +    | +   | ±    | +    | +     | +     | ±     | +     | +      | +     | +      |       |
| 2533,2                   | +                            | +    | +   | ±    | +    | +     | +     | +     | +     | +      | +     | +      |       |
| 2498,0                   | +                            | +    | +   | +    | +    | +     | ±     | ±     |       |        |       |        |       |
| 2417,4                   | +                            | +    | +   | +    | +    | +     | ±     | ±     | ±     |        |       |        |       |

Es bedeutet: ++ sehr stark, + stark, ± schwach, - schwach, - - - - -

Es bedeutet: +++ sehr stark, ++ stark, + sehr deutlich, ± eben erkennbar.



lauge, die besonders geeignet war, gelöst wurde. Die Empfindlichkeit des Nachweises steigt also nach diesem Verfahren von  $1 \times 10^{-3} \%$  auf  $2 \times 10^{-5} \%$ .

Anreicherung von Germanium durch Destillation. Das von G. H. Buchanan<sup>1)</sup> angegebene Verfahren wurde weiter ausgearbeitet. Für kleinste Germaniummengen wird eine Destillation in 3,5 n-Salzsäure empfohlen, wobei 10 ccm Destillat völlig ausreichend sind. Die Grenze liegt bei 2  $\gamma$ , die nach 5facher Wiederholung der Destillation zuverlässig nachweisbar sind. Aus schwächer sauren Lösungen geht weniger

über, aus 0,75 n-Salzsäure schon gar nichts mehr. Mit wachsender Acidität treten infolge der Flüchtigkeit von  $\text{GeCl}_4$  im  $\text{HCl}$ -Strom Verluste auf. Zur Erleichterung der Destillation wird im  $\text{CO}_2$ -Strom gearbeitet.

Der spektroskopische Germaniumnachweis wird durch Selen, Arsen und Antimon gestört, weil deren Chloride ebenfalls flüchtig und die Sulfide in Kalilauge löslich sind. Letztere Lösung wird ja nach der „Konzentrationsfällung“ erhalten. Die Empfindlichkeit des Spektrums wird durch 1 mg As je 2 ccm auf  $\frac{1}{5}$ , durch mehr bis auf  $\frac{1}{50}$  herabgedrückt, wesentlich stärker durch Selen, von dem bereits kleinste Mengen genügen, um die Intensitäten auf  $\frac{1}{100}$  zu verringern. Antimon verringert nicht nur die Empfindlichkeit, sondern verdeckt durch seine Linie 2652,6 unter Umständen die empfindliche Linie 2651,6 des Germaniums.

Wird die Destillation aber nach L. M. Dennis und J. Papish<sup>2)</sup> mit Salzsäure im Chlorstrom durchgeführt, so lässt sich Ge leicht von As und Se trennen und bei genügend niedriger Temperatur ja auch Sb zurückhalten. So liessen sich 2–5  $\gamma$  Ge neben 5, 10, 100 mg As, Se, Sb im Destillat sicher nachweisen.

Arbeitsvorschrift. Die Apparatur zeigt die obenstehende Zeichnung (Abb. 10). Der Destillationskolben wird mit der auf Ge zu prüfenden Lösung beschickt und, nachdem er verschlossen und das eisgekühlte, mit

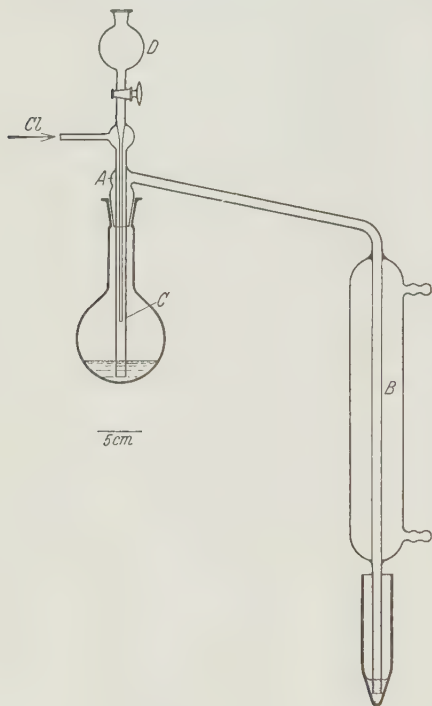


Abb. 10.

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 585 (1916); 9, 661 (1917). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 120, 1 (1922).

1 *ccm* 3 n-Salzsäure gefüllte Zentrifugengläschen vorgelegt ist, mit soviel konz. Salzsäure, dass die Lösung an dieser 3—4 n ist. Es wird dann mit Chlor gesättigt und anschliessend im schwachen Chlorstrom mit kleiner Flamme destilliert. Nach 15 Minuten sollen 10—12 *ccm* Destillat vorhanden sein. Sicherheitshalber wird die Destillation wiederholt, nachdem die Vorlage gewechselt und die abdestillierte Salzsäure ersetzt worden ist.

Beide Destillate werden mit  $H_2S$  in der Kälte gesättigt, nachdem eine 3—4fache  $HCl$ -Normalität mittels einiger Tropfen konz. Salzsäure hergestellt worden ist. Die Gläser werden verschlossen und über Nacht stehen gelassen. Darauf wird nochmals  $H_2S$  eingeleitet und gleichzeitig etwas Natriumsulfidlösung zugesetzt, wodurch eine Abscheidung von Schwefel erfolgt, der  $GeS_2$  mitreisst. Durch Zentrifugieren (2000 Umdrehungen, 5—10 Minuten) und Abhebern der Lösung mit einer Capillarpipette lässt sich der feste Niederschlag abtrennen. Er wird sofort in 50 *ccm* n-Kalilauge auf dem Wasserbad gelöst; nach dem Eindampfen auf 25 *ccm* erfolgt die Aufnahme des Funkenspektrums.

Sind As und Se abwesend, so kann man das Chlor durch  $CO_2$  ersetzen.

Anwendungen in der Mineralanalyse. Gestattet ein Aufschluss, ein Mineral ohne Verluste an Ge in Lösung zu bringen, so ist dieses stets nachzuweisen. Vorwiegend kommen alkalische Aufschlussmittel in Frage.

1. In Salzsäure lösliche Stoffe werden gleich in den Destillationskolben gegeben; nach Zusatz von genügend  $HCl$  wird bis auf eine bleibende 3—4 n-Acidität destilliert. In Gegenwart von 10 g  $ZnO$  liessen sich 3  $\gamma$  Ge durch die Linien 2651,6; 2754,6 und 3039,1 sicher erkennen.

2. Silicate werden mit Soda geschmolzen. Der Aufschluss wird im Kolben mit Salzsäure vorsichtig gelöst, worauf nach genügendem, überschüssigen  $HCl$ -Zusatz destilliert wird. In 0,2—0,3 g eines Glases waren 2—3  $\gamma$  Ge durch dieselben Linien und bei 0,3 g Glas mit den folgenden 2691,3; 2709,6 und 2754,6 einwandfrei zu finden. — In 2 g Topas vom Schneckenstein liessen sich  $1—2 \cdot 10^{-4}$  % Ge mit den stärksten Linien nachweisen.

3. Zinnstein wurde mit Ätzkali im Nickeltiegel aufgeschlossen und die Schmelze wie die mit Soda behandelt. Auch hier zeigten sich  $1,10^{-4}$  % durch die Linien 2651,6; 2754,6 und 3039,1 an.

4. Sulfidische Erze wurden durch Abrauchen mit  $HNO_3$  oder mit Soda-Superoxyd-Schmelze aufgeschlossen. Die Destillation erfolgt wie bisher. 10 g Molybdänglanz zeigten die Linien 3039,1; 2754,6; 2651,6; 2592,5 bei einem Gehalt von  $5—6 \cdot 10^{-5}$  % Ge.

5. Metalle werden in chlorfreier Salpetersäure gelöst; die trockenen Nitrate werden mit wenig Wasser aufgenommen und mit genügend Salzsäure versetzt; alsdann wird im Chlorstrom destilliert. 5 g gediegenes Kupfer<sup>1)</sup> von Lake Superior, U. S. A., zeigten die starken Linien des

<sup>1)</sup> J. Papish, *Economic Geology* **23**, 668 (1928).

Germaniumspektrums bei einem Gehalt von  $4\text{--}6 \cdot 10^{-4} \%$  noch recht deutlich.

Die quantitative Trennung von Germanium und Arsen ist von H. J. Abrahams und J. H. Müller<sup>1)</sup> studiert worden. Diese Elemente sind in Mineralien fast immer vergesellschaftet, weshalb ihre Trennung von Bedeutung ist. Schon Cl. Winkler<sup>2)</sup>, der Entdecker des Germaniums, gab ein Verfahren hierfür an. Aus einer Lösung von Thio-germanat und Thioarsenit fällt bei einer bestimmten Wasserstoff-Ionen-Konzentration nur  $\text{As}_2\text{S}_3$  aus, während die beständigere Thiogermanium-säure in Lösung bleibt. Analysen sind nicht mitgeteilt worden, auch später nicht von P. Truchot<sup>3)</sup>, der diese Trennungsmöglichkeit erwähnt. L. M. Dennis und J. Papish sowie E. B. Johnson<sup>4)</sup> gelang die Destillation von Germanium als  $\text{GeCl}_4$  aus salzsaurer Lösung im Chlorstrom (vergl. S. 154 dieses Berichts), unter welchen Bedingungen Arsen nicht flüchtig ist. Andere Analytiker, wie Ph. E. Browning und S. E. Scott<sup>5)</sup>, haben unter Zusatz von Oxydationsmitteln, wie  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gearbeitet, um das Arsen in der fünfwertigen Form zu erhalten. J. H. Müller<sup>6)</sup> fällte Germanium in flußsaurer Lösung als Sulfid und führte so eine erfolgreiche Trennung von Arsen durch. Es ist aber schwierig, die stabile Fluorogermaniumsäure zur Reaktion zu bringen, weshalb J. Abrahams und J. H. Müller versuchten, die beiden Metalle unter Innehaltung bestimmter Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen nacheinander als Sulfid zu fällen. Die Versuche ergaben, dass Germaniumsulfid erst ausfällt, wenn die Säurekonzentration grösser als 0,09 n ist. Damit nun Arsen in so verdünnten Säuren nicht kolloidal in Lösung bleibt, ist ein Zusatz von 1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu 50—100 ccm Lösung erforderlich. Um jegliche Bildung von flüchtigen Germaniumverbindungen auszuschalten, wird mit Schwefelsäure gearbeitet.

Ausführung: Zu 60—70 ccm der zu analysierenden Lösung werden 3 ccm ungefähr 0,1 n-Schwefelsäure und 1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gegeben. Dann wird in einer Druckflasche mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Das Arsensulfid wird abfiltriert und mit ammoniumsulfathaltigem Wasser gründlich gewaschen; nach der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in ammoniakalischer Lösung wird das Arsen als  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  gefällt, gegläht und als Pyroarsenat gewogen.

Das Filtrat wird mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass es in bezug auf diese 6 n wird, und das Germanium in üblicher Weise mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Das Germaniumsulfid wird in einem Glasfiltrertiegel gesammelt. Zur Entfernung der noch an den Wandungen der Bechergläser haftenden Niederschlagsreste wird mit dem abermals mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigten Filtrat nachgespült. Man saugt so trocken wie möglich und wäscht mit wenigen ccm 2—3 n-Schwefelsäure, die mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt ist, aus.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 54, 86 (1932). — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 34, 194 (1886). — <sup>3)</sup> Les Terres Rares, Paris 1898. — <sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 43, 2131 (1921); 45, 1380 (1923). — <sup>5)</sup> Americ. Journ. Science 46, 663 (1918). — <sup>6)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 43, 2549 (1921).

Nun wird das Germaniumsulfid durch Hydrolyse in  $\text{GeO}_2$  umgewandelt. Der Glasfiliertiegel wird in einem gewogenen Quarzbecher mit heissem Wasser überschichtet. Zur möglichsten Vermeidung der Oxydation des entstehenden Schwefelwasserstoffs wird mit einem Uhrglas bedeckt und dann stark gekocht, bis die Lösung klar ist. Der Tiegel wird herausgenommen und abgespült. Die Lösung wird fast völlig eingedampft, sobald dies erreicht ist, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und dann zur Trockne gebracht. Durch Glühen erhält man schliesslich reines Germaniumoxyd. Die Trennung ist vorzüglich; es gelingt, sehr wenig Arsen neben viel Germanium sicher zu bestimmen. Einige Analysen seien mitgeteilt.

## Quantitative Trennung von Germanium und Arsen.

| $\text{As}_2\text{O}_3$ |                      | $\text{GeO}_2$      |                      |
|-------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| gegeben<br><i>g</i>     | gefunden<br><i>g</i> | gegeben<br><i>g</i> | gefunden<br><i>g</i> |
| 0,0500                  | 0,0498               | 0,2417              | 0,2412               |
| 0,0250                  | 0,0249               | 0,2417              | 0,2413               |
| 0,0125                  | 0,0125               | 0,2417              | 0,2415               |
| 0,0062                  | 0,0064               | 0,2417              | 0,2420               |
| 0,0011                  | 0,0008               | 0,4840              | 0,4834               |

Es wurde beobachtet, dass geringe Arsenmengen das an sich weisse Germaniumsulfid gelb färben. Eine besondere Untersuchung zeigte, dass dazu schon 0,2% genügen.

Bei grösseren Arsenkonzentrationen findet eine beträchtliche Mitfällung des Germaniums statt, sodass die Werte fehlerhaft sind (5—10 *mg*). Es ist in dem Fall erforderlich, die Fällung zu wiederholen. Der Arsensulfidniederschlag wird in wenig Ammoniumhydroxyd gelöst und auf 150 *ccm* verdünnt; die Lösung wird unter beständigem Rühren mit Schwefelsäure neutralisiert. Es wird soviel Schwefelsäure zugegeben, dass die Lösung an dieser 0,05 bis 0,1 *n* ist, und dann wieder mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Auf diese Weise gelingt eine zufriedenstellende Trennung, wie die folgenden Zahlen zeigen.

## Quantitative Trennung von Germanium und Arsen.

| $\text{As}_2\text{O}_3$ |                      | $\text{GeO}_2$      |                      |
|-------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| gegeben<br><i>g</i>     | gefunden<br><i>g</i> | gegeben<br><i>g</i> | gefunden<br><i>g</i> |
| 0,1250                  | 0,1250               | 0,0012              | 0,0013               |
| 0,1250                  | 0,1254               | 0,0062              | 0,0066               |
| 0,1250                  | 0,1254               | 0,0120              | 0,0122               |
| 0,1250                  | 0,1249               | 0,0302              | 0,0299               |
| 0,1250                  | 0,1250               | 0,0605              | 0,0602               |



Die doppelte Fällung ist immer erforderlich, wenn der Gehalt an Arsen in der Mischung 15–20% grösser ist als der an Germanium.

Bei kleinen Germaniummengen kann man auf die Hydrolyse zur Umwandlung in  $\text{GeO}_2$  verzichten, das Sulfid in Ammoniumhydroxyd lösen, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydieren, abdampfen und glühen.

Eine Analyse von Germanit wurde wie folgt ausgeführt. Das fein gepulverte Mineral (3 g) wurde mit Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen und letztere wiederholt verdampft. Nach beendetem Aufschluss wurden Ge und As aus stark salzsaurer Lösung abdestilliert und nach dem oben beschriebenen Verfahren getrennt. Die Gesamtanalyse ergab folgende Zusammensetzung des Minerals in Prozenten:

|                                |                |
|--------------------------------|----------------|
| Ge : 7,37                      | Zn : 2,87      |
| As : 3,92                      | Pb : 0,71      |
| Cu : 45,38                     | S : 30,96      |
| Fe : 5,89                      | W : 0,10       |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : 0,68 | Gangart : 1,47 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,13 | Summe : 99,48  |

Unter der Annahme, dass die geringen Mengen Al, Ga, Zn, Pb, As, W und Gangart nur Begleiter des Minerals sind, wurde die Formel  $7 \text{CuS} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$  aufgestellt.

William Pugh<sup>1)</sup> studierte die Löslichkeit des Germaniumdioxids in Wasser, Säuren und Basen; das Dioxyd war durch Abrauchen des Disulfids mit  $\text{HNO}_3$  und Glühen des Nitrats hergestellt worden. Das Dioxyd wurde gelöst, mit  $\text{H}_2\text{S}$  aus 6 n-saurer Lösung gefällt, das Sulfid abfiltriert, mit mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigter 6 n-Säure gewaschen und nach der Methode von E. B. Johnson und L. M. Dennis<sup>2)</sup> mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung in das Dioxyd verwandelt, das ausgewogen wurde. Die Löslichkeit in Wasser betrug bei 25° 0,447 g je 100 ccm, zur Einstellung waren 6 Tage erforderlich. — Ob hier nicht die bekannte kolloidale Löslichkeit gemeint ist, die das amorphe Germaniumdioxyd auszeichnet? (E. E.)

Bei der Untersuchung der Löslichkeit des Germaniumdioxids in Säuren wurden folgende Beobachtungen gemacht. In Salzsäure wachsender Konzentration nimmt die Löslichkeit ab bis zu einem Minimum bei einer Normalität von 5,3. Die Löslichkeit des als Säure fungierenden Germaniumhydroxyds wird durch die erhöhte Wasserstoff-Ionen-Konzentration zurückgedrängt. — Durch eine sehr kleine Wasserstoff-Ionen-Konzentration wäre eine Stabilisierung und Peptisierung möglich, die eine anfängliche Zunahme der „Löslichkeit“ bewirken würden. Bei grösserem  $\text{pH}$ -Wert ist auch an eine teilweise Koagulation zu denken. (E. E.) — In stärker salzsaurer Lösungen verhält sich das Hydroxyd hingegen wie eine Base und bildet Chlorid, dessen Löslichkeit stark ansteigt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der gemessenen Werte. Zur Sättigung der Lösungen waren 8–10 Tage nötig.

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 1929, S. 1537. — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 47, 790 (1925).

## Löslichkeit des Germaniumdioxys in Salzsäure.

| HCl<br>Mol je l | GeO <sub>2</sub><br>g je 100 ccm | HCl<br>Mol je l | GeO <sub>2</sub><br>g je 100 ccm |
|-----------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| 0,000           | 0,4470                           | 4,53            | 0,0920                           |
| 0,25            | 0,4115                           | 5,20            | 0,074                            |
| 0,50            | 0,3810                           | 5,72            | 0,102                            |
| 1,50            | 0,2600                           | 6,23            | 0,1820                           |
| 2,00            | 0,2185                           | 6,85            | 0,3164                           |
| 2,925           | 0,1544                           | 7,62            | 0,7660                           |
| 3,85            | 0,1140                           | —               | —                                |

Das Verhalten des Germaniumhydroxyds ist ähnlich dem der arsenigen Säure, deren Löslichkeitsminimum nach J. K. Wood<sup>1)</sup> bei einer 3,2 n-Salzsäure liegt, wonach ihr saurer Charakter weniger ausgeprägt ist als der des ersteren. Anders ist das Verhalten des Germaniumdioxys in Schwefelsäure, in der die Löslichkeit mit steigender Konzentration bis zu 16facher Normalität beständig abnimmt. — (Siehe die folgende Tabelle.) — Es ist nachzuprüfen, ob hierfür nicht das stärker als Cl-Ion flockende SO<sub>4</sub>-Ion verantwortlich ist. (E. E.)

## Löslichkeit von Germaniumdioxid in Schwefelsäure.

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>mol je l | GeO <sub>2</sub><br>g je 100 ccm | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>mol je l | GeO <sub>2</sub><br>g je 100 ccm | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>mol je l | GeO <sub>2</sub><br>g je 100 ccm |
|--|----------------------------------|--|----------------------------------|--|----------------------------------|
| 0,000                                      | 0,4470                           | 2,05                                       | 0,1600                           | 4,00                                       | 0,054                            |
| 0,50                                       | 0,3550                           | 2,52                                       | 0,1305                           | 4,50                                       | 0,041                            |
| 0,98                                       | 0,2805                           | 3,02                                       | 0,099                            | 5,85                                       | 0,019                            |
| 1,50                                       | 0,2000                           | 3,50                                       | 0,074                            | 7,95                                       | 0,009                            |

Über die Löslichkeit (S) des Germaniumdioxys in Natronlauge, die mit wachsender Konzentration der Base fortwährend steigt, orientiert die folgende Tabelle.

## Löslichkeit des Germaniumdioxys in Natronlauge.

| NaOH<br>mol je l | GeO <sub>2</sub><br>mol je l | $\frac{S-S_w}{C}$ |
|------------------|------------------------------|-------------------|
| 0,00             | 0,0428                       | —                 |
| 0,00125          | 0,0440                       | 1                 |
| 0,0025           | 0,0483                       | 2,2               |
| 0,005            | 0,0545                       | 2,3               |
| 0,010            | 0,0675                       | 2,47              |
| 0,0125           | 0,0746                       | 2,54              |
| 0,025            | 0,1115                       | 2,75              |
| 0,050            | 0,1693                       | 2,53              |
| 0,100            | 0,2280                       | 1,85              |

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 93, 411 (1908); 97, 878 (1910).

Wird der in Wasser lösliche Anteil (Sw) subtrahiert und die eigentliche Alkalilöslichkeit (S-Sw) mit der NaOH-Konzentration (C) verglichen, so findet man, dass der Quotient aus beiden Werten ab 0,0025 Mol/l immer  $> 1$  ist; er wächst bis 2,75 und nimmt dann wieder ab. Vermutlich findet eine Peptisierung des Germaniumdioxys durch Natronlauge statt, da diese Lösungen ein deutliches Tyndallphänomen zeigen. Ausgeschlossen ist auch nicht, dass nebenher Polygermanate entstehen, ähnlich der Bildung von Polysilicaten bei dem System  $\text{SiO}_2\text{-NaOH}$  bekannt ist.

E. Einecke.

---

### Berichtigung.

Im Band 92, Heft 11/12, Seite 413 soll, wie die Autoren nachträglich mitteilen, die Fussnote zur Tabelle II wegfallen. Statt dessen soll es dort heissen: „Die Bestimmungen wurden im Mikroverfahren mit 0,01 n-Lösungen ausgeführt“.

---

# Jodometrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Zink und Aluminium nebeneinander.

Von

R. Lang und J. Reifer.

[Eingegangen am 27. März 1933.]

R. Lang<sup>1)</sup> hat eine Methode zur jodometrischen Bestimmung von Kupfer, Eisen und Zink nebeneinander angegeben. Wir berichten hier über eine Umgestaltung des Verfahrens, die es ermöglicht, Kupfer, Eisen und Zink in einer Probe nacheinander zu titrieren und im Anschluss hieran auch noch eine Aluminiumbestimmung nach dem Oxychinolinverfahren von R. Berg<sup>2)</sup> vorzunehmen. Vorerst besprechen wir die Titration je zweier der genannten Metalle.

## Bestimmung von Kupfer und Eisen.

Nach R. Lang<sup>1)</sup> kann man Kupfer und Eisen wie folgt nebeneinander bestimmen: Man titriert zunächst in schwach saurer Lösung der beiden Metalle nach Zusatz von Kaliumbifluorid und Kaliumjodid mit Thio-sulfat das gemäß der Gleichung



frei werdende Jod, wodurch man das Kupfer bestimmt hat. Hierauf wird durch Zusatz von krystallisierter Borsäure das gesamte Fluorid zu Fluoborsäure gebunden, wodurch der  $\text{FeF}_6'''$ -Komplex zerstört und die Reaktion



eingeleitet wird. Hierbei wirkt das vorhandene Cuprojodid katalytisch wie in dem Verfahren von Fr. L. Hahn und H. Windisch<sup>3)</sup>. Durch neuerliche Titration mit Thiosulfat ist nun das Eisen bestimmbar.

Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass sich das Jod gemäß der Reaktion (2) nur langsam ausscheidet, wodurch Unsicherheit in der Eisenbestimmung entsteht. Wir haben nun dieses Verfahren dadurch verbessert, dass wir bei der Titration des Eisens Rhodansalz zusetzten, welches bewirkt, dass die Reaktion (2) rasch verläuft.

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **79**, 168 (1930).

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **71**, 369 (1927).

<sup>3)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 598 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 370 (1926).



Nach G. Bruhns<sup>1)</sup> lässt sich bei der jodometrischen Kupferbestimmung das Kaliumjodid zum grössten Teil durch Kaliumrhodanid ersetzen. Die Reduktion des Cuprisalzes vollzieht sich in diesem Falle viel rascher, da Cuprorhodanid ausfällt, das viel schwerer löslich ist als Cuprojodid. Bei der jodometrischen Bestimmung von Ferrieisen wirkt nun Kupfersalz als Katalysator, indem Cuprokupfer die Reduktion des Ferrieisens übernimmt



während Cuprikupfer nach (1) rasch Cuprojodid zurückbildet. Führt man nun in dieses Reaktionssystem CuCNS an Stelle von CuJ ein, dann erfährt, wie schon gesagt, die Reaktion (1) eine Beschleunigung. Andererseits aber wird wegen der geringeren Löslichkeit des Cuprorhodanids die Cu<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration und damit die Geschwindigkeit der Reaktion (4) geringer. Tatsächlich liegen die Verhältnisse nun so, dass bei geringer Jodidkonzentration eine Beschleunigung der Reaktion (2) durch Cuprorhodanid praktisch gar nicht in Erscheinung tritt. Wir titrierten z. B. 20 ccm einer 0,1 n-Kupfersulfatlösung gemäß der von J. M. Kolt-hoff<sup>2)</sup> modifizierten Bruhnsschen Methode, also nach Zugabe von etwas verdünnter Schwefelsäure, wenig Kaliumjodid und 1 g Kaliumrhodanid mit 0,1 n-Thiosulfatlösung aus. Hierzu liessen wir eine gemessene Menge 0,1 n-Ferrisulfatlösung fliessen. Es zeigte sich augenblicklich die tiefrote Farbe des Ferrirhodanids, welche sehr lange bestehen blieb und auch nach Zusatz von Thiosulfat nicht verschwand. Erhöhten wir aber die Kaliumjodidmenge auf 2--3 g je 100 ccm, dann verschwand das rote Ferrirhodanid alsbald und machte der blauen Farbe der Jodstärke Platz. Das Ferrieisen liess sich nunmehr glatt und scharf austitrieren. Das Funktionieren der Cuprorhodanidkatalyse bei der Ferrititation hat also eine entsprechend hohe Jodidkonzentration zur Voraussetzung.

Durch weitere Versuche stellten wir fest, dass auch die Menge des Cuprorhodanids von Bedeutung für die Ferribestimmung ist. Cuprorhodanid, aus weniger als etwa 12 ccm 0,1 n-Kupfersulfatlösung hergestellt, beschleunigt die Ferrititation nicht mehr genügend. Diese war bei Anwendung von 1 ccm 0,1 n-Kupfersulfatlösung überhaupt nicht mehr ausführbar. Hierauf ist bei der Analyse kupferarmer Proben Rücksicht zu nehmen, wobei man, wie im folgenden angegeben, die Kupfermenge vermehren muss.

Ist viel Kupfer neben wenig Eisen zu bestimmen, wie das z. B. in der Legierungsanalyse meist der Fall sein wird, dann gestaltet sich die Titration der beiden Metalle folgendermaßen: Das mit Ammoniak

<sup>1)</sup> Zentrbl. f. d. Zuckerind. 1917, S. 732; Chem. Ztg. 42, 301 (1918); vergl. diese Ztschrift. 58, 128 (1919). Diese Ztschrift. 59, 337 (1920).

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 42, 609 (1918).

neutralisierte Lösungsgemisch des Cupri- und Ferrisalzes, das ein Volumen von etwa 60 *ccm* besitzt, versetzt man mit 2 *g* Kaliumbifluorid und nach Auflösung dieses Salzes mit 2–3 *g* Kaliumjodid. Hierauf titriert man das ausgeschiedene Jod mit 0,1 *n*-Thiosulfatlösung unter Stärkezusatz. Nun fügt man 10 *ccm* 5 *n*-Schwefelsäure, etwa 3–5 *g* krystallisierte Borsäure und nach deren Auflösung 10 *ccm* 10%ige Rhodankaliumlösung hinzu und titriert neuerdings mit Thiosulfat.

Im umgekehrten Fall, wo wenig Kupfer neben viel Eisen zu bestimmen ist, arbeitet man zunächst ebenso wie zuvor beschrieben. Nur muss die Titration des Kupfers vorsichtiger ausgeführt werden. Mengen unter 3 *ccm* 0,1 *n*- $\text{CuSO}_4$ -Lösung lassen sich nämlich in Gegenwart von Kaliumbifluorid nicht mehr sehr rasch austitrieren. Man muss zu Ende der Kupfertitration so lange warten, dass auch nach 5 Minuten kein Nachbläuen mehr stattfindet; erst dann ist das Kupfer austitriert. Nun fügt man zu der Probe 12–15 *ccm* 0,1 *n*- $\text{CuSO}_4$ -Lösung und titriert neuerdings aus. Sodann schreitet man nach Zugabe von Schwefelsäure, Borsäure und Rhodansalz zur Titration des Eisens. Man kann, um auch das Kupfer rascher bestimmen zu können, in der Weise verfahren, dass man zunächst gesondert 15 *ccm* 0,1 *n*- $\text{CuSO}_4$ -Lösung nach Zusatz von Kaliumjodid und Stärke scharf mit Thiosulfat austitriert, das so erhaltene Reaktionsgemisch zu der schon mit Bifluorid versetzten Kupfer-Eisenlösung gibt und nun das Kupfer der Probe titriert. Anschliessend ist nach Zusatz von Schwefelsäure usw. die Eisenbestimmung vorzunehmen.

Die Versuche der Tab. 1 (S. 164) sind nach den oben mitgeteilten Richtlinien ausgeführt worden. Den Lösungsgemischen von Cupri- und Ferrisulfat wurden immer auch 5–10 *g* Ammonsulfat zugefügt, um möglichst ähnliche Verhältnisse wie in der praktischen Analyse zu haben.

Ein wichtiger Punkt muss noch berührt werden. Das Rhodansalz darf nicht schon bei der Kupfertitration hinzugefügt werden, denn dann erhält man für das Kupfer erheblich zu niedrige Werte. Bei grösseren Kupfermengen beträgt diese Differenz sogar mehrere *ccm* 0,1 *n*-Thiosulfatlösung. Das Rhodansalz verbraucht nämlich in mit Bifluorid gepufferter Lösung Jod. Nach R. Lang<sup>1)</sup> wird auch in Gegenwart von Salzen anderer schwacher Säuren Jod durch Rhodanid reduziert, selbst wenn die Lösung deutlich sauer reagiert. Bei der Eisenbestimmung dagegen kann das Rhodansalz kein Jod mehr verbrauchen. Denn einmal wird mit Schwefelsäure stärker angesäuert, dann aber wird durch den Zusatz des Bortrioxys aus der schwachen Flußsäure die starke Fluoborsäure gebildet, sodass eine Pufferwirkung nicht mehr Platz greifen kann. Man kann ausserdem noch ein übriges tun, wenn man

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **120**, 181 (1922).

das Rhodansalz erst gegen Ende der Eisentitration zufügt, sobald die Jodausscheidung nur mehr träge erfolgt.

Tabelle 1.

| Vers.-Nr. | Angewendet                |   | Verbraucht  |                  |
|-----------|---------------------------|---|---|------------------|
|           | 0,1 n-CuSO <sub>4</sub> - | 0,1 n-Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - | 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung für |                  |
|           | Lösung<br><i>ccm</i>      | Lösung<br><i>ccm</i>                                    | Cu<br><i>ccm</i>  | Fe<br><i>ccm</i> |
| 1         | 14,55                     | 1,02  | 14,54   | 1,02             |
| 2         | 14,55                     | 1,02  | 14,55   | 1,02             |
| 3         | 14,55                     | 4,10  | 14,55   | 4,09             |
| 4         | 14,55                     | 4,10  | 14,54   | 4,10             |
| 5         | 24,25                     | 1,02  | 24,25   | 1,00             |
| 6         | 24,25                     | 1,02  | 24,25   | 1,02             |
| 7         | 24,25                     | 4,10  | 24,24   | 4,10             |
| 8         | 24,25                     | 4,10  | 24,25   | 4,08             |
| 9         | 24,25                     | 8,20  | 24,24   | 8,20             |
| 10        | 24,25                     | 8,20  | 24,24   | 8,19             |
| 11        | 0,20                      | 9,34  | 0,20  | 9,32             |
| 12        | 0,20                      | 9,34  | 0,20  | 9,35             |
| 13        | 0,50                      | 9,34  | 0,50  | 9,34             |
| 14        | 1,00                      | 9,45  | 1,01  | 9,48             |
| 15        | 2,03                      | 9,34  | 2,02  | 9,36             |
| 16        | 2,03                      | 18,76   | 2,02  | 18,72            |
| 17        | 5,09                      | 18,68   | 5,10  | 18,66            |
| 18        | 5,09                      | 37,43   | 5,09  | 37,40            |

### Bestimmung von Kupfer und Zink.

R. Lang<sup>1)</sup> bestimmt in Gemischen von Kupfer- und Zinksalz zunächst das Kupfer jodometrisch und unmittelbar anschliessend, ohne Cuprojodid abzufiltrieren, das Zink auf jodometrischem Wege. Diese Methode hat den Nachteil der schwierigen Erkennung des Endpunktes der Zinktitration. Ausserdem gelingt es nicht immer, das Cuprojodid in genügend grobkörniger Form zu erhalten. Diese ist aber erforderlich, wenn nicht Ferricyanid auf Cuprojodid oxydierend einwirken soll unter Bildung von störendem Cupriferryocyanid.

Wir haben nun versucht, das Verfahren dadurch brauchbarer zu gestalten, dass wir die Kupferbestimmung nach Bruhns<sup>2)</sup> unter Zusatz von Rhodanid vornahmen. Da das Cuprorhodanid erheblich unlöslicher ist als das Cuprojodid, konnte erwartet werden, dass bei unmittelbar anschliessender Titration des Zinks, ohne dass besondere Maßnahmen

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> a. a. O.

getroffen würden, eine Oxydation des Cuprokupfers durch das Ferri-  
cyanid nicht erfolgt. Es zeigte sich jedoch, dass nur Kupfermengen  
bis 0.08 g sicher eine unmittelbar an die Kupfertitration anschliessende  
Zinktitration zulassen, und zwar auch nur dann, wenn vor der Zink-  
titration die Lösung bis zum Kochen erhitzt wird. In der Hitze wird  
das Cuprorhodanid grobkörnig, und eine nach dem Abkühlen der Lösung  
vorgenommene Zinktitration verläuft ohne Störung.

Ganz unabhängig von der Kupfermenge wird man bei der Zink-  
bestimmung, wenn man vom Cuprorhodanid abfiltriert und die Titration  
des Zinks im Filtrat vornimmt. Man verfährt hierbei folgendermaßen:  
Das 3–5 ccm konz. Schwefelsäure enthaltende Lösungsgemisch von  
Kupfer- und Zinksulfat neutralisiert man mit Ammoniak, fügt 10 ccm  
5 n-Schwefelsäure und nach dem Abkühlen 0,5 g Kaliumjodid und 1 g  
Kaliumrhodanid hinzu. Dann titriert man unter Stärkezusatz mit 0,1 n-  
Thiosulfatlösung das Kupfer. Nun erhitzt man eben bis zum Sieden  
und filtriert heiß durch ein Blauband- oder Weissbandfilter. Man  
wäscht, bringt das Filtrat auf Zimmertemperatur, entfernt eine allenfalls  
sich zeigende Blaufärbung auf den Tropfen genau mit 0,1 n-Thiosulfat-  
lösung, fügt 2 g Kaliumjodid und anteilsweise Kaliumferri-  
cyanidlösung hinzu und titriert mit Thiosulfatlösung in bekannter Weise das Zink.

Derartig ausgeführte Versuche enthält die Tabelle 2. Die erhaltenen  
und berechneten Werte stimmen innerhalb der Ablesefehler überein.

Tabelle 2.

| Vers.-<br>Nr. | Angewendet                |                            | 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung |         |         |            |
|---------------|---------------------------|----------------------------|---|---------|---------|------------|
|               | 0,1 n-CuSO <sub>4</sub> - | 0,15 m-ZnSO <sub>4</sub> - | Ver-  | Be-     | Ver-    | Be-        |
|               | Lösung                    | Lösung                     | braucht   | rechnet | braucht | rechnet *) |
|               | ccm                       | ccm                        | für Cu  | ccm     | für Zn  | ccm        |
| 19            | 10,55                     | 40                         | 10,53   | 10,55   | 39,40   | 39,41      |
| 20            | 20,12                     | 30                         | 20,10   | 20,12   | 29,58   | 29,56      |
| 21            | 30,43                     | 20                         | 30,44   | 30,43   | 19,68   | 19,70      |
| 22            | 41,05                     | 10                         | 41,05   | 41,05   | 9,85    | 9,85       |
| 23            | 5,15                      | 5                          | 5,12  | 5,15    | 4,92    | 4,93       |
| 24            | 40,86                     | 40                         | 40,85   | 40,86   | 39,42   | 39,41      |

\*) Berechnet nach Leerversuchen in reiner Lösung.

### Bestimmung von Zink und Eisen.

Die Schnellbestimmung von Zink und Eisen kann in der Weise vor-  
genommen werden, dass man in einer Probe jodometrisch das Zink und  
in einer zweiten das Eisen ermittelt. Es können aber auch beide Metalle  
in der gleichen Probe titriert werden, wie es im letzten Abschnitt dar-  
gelegt wird. In beiden Fällen hat man das Zink jodometrisch in Gegen-



wart von Eisen zu bestimmen. Über diese Bestimmung ist bereits von R. Lang<sup>1)</sup> berichtet worden. Hierzu ist noch folgendes nachzutragen:

Ferrieisen kann bei der jodometrischen Zinkbestimmung durch überschüssiges Kaliumbifluorid unschädlich gemacht werden. Dabei soll jedoch die Acidität der Probelösung die einer Kaliumbifluoridlösung nicht sehr überschreiten, da sonst während der Zinktitration die Bildung von Berlinerblau nicht verhindert wird. Aus diesem Grund darf Flußsäure, deren Acidität schon zu stark ist, nicht an Stelle von Kaliumbifluorid verwendet werden. Auch Ammoniumbifluorid soll nicht gebraucht werden, jedoch aus einem anderen Grund. Ammoniumbifluorid verursacht nämlich, wie Versuche gezeigt haben, ein zu rasches Nachbläuen am Ende der Zinktitration. Hat man jedoch mit Kaliumbifluorid gearbeitet, dann bleibt die austitrierte Zinkprobe oft länger als 15 Minuten unverändert.

Bei Vorhandensein grösserer Eisenmengen fällt auf den Zusatz von Kaliumbifluorid als feinpulvriger Niederschlag Kaliumeisenfluorid aus. Dieses adsorbiert etwas Zink-Ion, um welches die nachfolgende Titration zu niedrig ausfällt. Auch wenn neben Eisen in der Lösung Aluminium, Calcium oder Magnesium vorhanden ist, wird Zink-Ion an den schwer löslichen Fluoriden dieser Metalle adsorbiert. In allen diesen Fällen kann man durch eine veränderte Reihenfolge in der Zugabe der Reagenzien der Adsorption von Zink-Ion vorbeugen. Man stumpft die schwefelsaure, 3–5 *ccm* konz. Schwefelsäure enthaltende Zinklösung mit Ammoniak bis zum bleibenden Niederschlag ab, fügt jetzt überschüssige Kaliumferricyanidlösung und erst dann Kaliumbifluorid und Kaliumjodid hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod. Bei einer derartigen Arbeitsweise kann Zink-Ion nicht an schwer löslichen Fluoriden adsorbiert werden, da es zuvor durch Ferricyanid ausgefällt wurde.

Ein zweites Mittel, um Ferrieisen bei der jodometrischen Zinktitration unschädlich zu machen, ist Metaphosphorsäure. Mit 5 *g* derselben kann die störende Wirkung von 0,5 *g* Ferrieisen beseitigt werden. Während nun die Zinktitration bei Anwesenheit von Ferrieisen und Bifluorid ganz so verläuft wie in reinen Zinksalzlösungen, ist dies nicht ganz der Fall, wenn man Ferrieisen an Metaphosphorsäure bindet. Das Lösungsgemisch zeigt nämlich gegen Ende der Zinktitration, wenn grössere Mengen von komplexem Ferrimetaphosphat zugegen sind, statt einer rein schwefelgelben eine mehr grünliche Färbung. Der Endpunkt der Titration ist trotzdem scharf zu erkennen. Die Anwendung von Metaphosphorsäure zur Maskierung des Ferrieisens hat den Vorteil, dass auch in Gegenwart von Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumsalz kein Niederschlag entsteht. Zum Zweck der Zinktitration versetzt man das

<sup>1)</sup> a. a. O.

3—5 *ccm* konz. Schwefelsäure enthaltende Lösungsgemisch von Zink- und Ferrisulfat mit Ammoniak bis eben zum bleibenden Niederschlag, fügt sodann 10—15 *ccm* 5 n-Schwefelsäure und 5—10 *g* vorher in wenig Wasser gelöste glasige Phosphorsäure hinzu, trägt 2 *g* Kaliumjodid ein, versetzt anteilweise mit 0,2 m-Kaliumferricyanidlösung und titriert in schon beschriebener Weise unter Stärkezusatz mit 0,1 n-Thiosulfatlösung, bis schliesslich in der austitrierten Lösung die Blaufärbung auch nach 1½ Minute nicht mehr wiederkehrt. Bemerkt sei noch, dass bei Vorhandensein grosser Eisenmengen (1 *g*) auf den Zusatz von Metaphosphorsäure weisses Ferrimetaphosphat ausfällt, das man jedoch durch mehr Schwefelsäure wieder in Lösung bringen kann. Durch nachträgliche Zugabe von Ammonsulfat kann man dann das Verhältnis zwischen Schwefelsäure und Sulfat wieder verkleinern<sup>1)</sup>.

### Bestimmung von Zink und Aluminium.

Die jodometrische Bestimmung des Zinks wird auch durch beliebig grosse Mengen von Aluminiumsulfat nicht beeinträchtigt. Wir haben nun untersucht, in welcher Weise das Aluminium nach vorangegangener jodometrischer Titration des Zinks quantitativ erfasst werden kann. In praktischen Fällen wird neben diesen Metallen immer auch Eisen, wenn schon meist nur in geringer Menge vorhanden sein. Die Zinktitration wird darum stets in Anwesenheit von Metaphosphorsäure vorzunehmen sein. Im Filtrat vom Zinkkaliumferrocyanid kann dann das Aluminium nur nach dem Oxychinolin-Verfahren R. Bergs<sup>2)</sup> in ammoniakalischer Tartratlösung gefällt werden. Eine Fällung mit Ammoniak kommt nicht in Betracht, da die Hydroxydfällungen des Aluminiums in Gegenwart von Metaphosphorsäure ausbleiben. Da das Zinkkaliumferrocyanid schwer auswaschbar ist, füllt man im Messkolben auf und bestimmt das Aluminium nach partieller Filtration in einem aliquoten Teil. Dieser enthält nun auch Alkaliferricyanid, welches, wie Handversuche gezeigt haben, mit o-Oxychinolin in ammoniakalischer Lösung einen braunen Niederschlag gibt. Reduziert man aber  $\text{FeCy}_6'''$ -Ion in der ammoniakalischen Tartratlösung mit Natriumsulfit, so erhält man Ferrocyanid, welches von o-Oxychinolin nicht gefällt wird und weiter nicht stört. Im übrigen verfährt man ganz nach R. Bergs<sup>3)</sup> Methode, und zwar am raschesten in deren titrimetrischer Ausführungsform.

Wir haben in unseren Versuchen, um an dem teuren o-Oxychinolin zu sparen, verhältnismässig geringe Aluminiummengen bestimmt. Es wurden genau 47,45 *g* Kalialaun zum Liter gelöst. Der Aluminiumgehalt

<sup>1)</sup> Vergl. die frühere Mitteilung über die Zinkbestimmung von R. Lang, diese Ztschrift. **93**, 21 (1933).

<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> a. a. O.

betrug somit 2,7 g in 1000 ccm. Abgemessene Mengen dieser Lösung wurden mit Zinksulfat, Ammonsulfat, Metaphosphorsäure und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht; zunächst wurde das Zink jodometrisch bestimmt. Sodann wurde das Ganze in einem 150 ccm-Messkolben zur Marke aufgefüllt und nach gutem Durchschütteln durch ein Blaubandfilter partiell filtriert. Zu 100 ccm des Filtrats gab man 1 g Seignettesalz und 5 g Ammonchlorid, machte schwach ammoniakalisch und erhitzte unter Zusatz von etwas Natriumsulfit zum Sieden. Die farblos gewordene Lösung wurde vom Feuer weggenommen und nun das Aluminium mit 2%iger o-Oxychinolinacetatlösung gefällt. Nach tropfenweisem Zusatz von 1 ccm konz. Ammoniak und 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbad blieb das Ganze mindestens 1 Stunde lang stehen<sup>1)</sup>. Sodann wurde filtriert, gewaschen und der Niederschlag in warmer Salzsäure von 15–20 Vol.-% gelöst. Nach dem Versetzen mit einigen Tropfen einer 1%igen Indigolösung liess man Bromid-Bromatlösung bis zum Farbenumschlag nach Strohgelb zufließen, gab Kaliumjodid und Stärkelösung zu und titrierte mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück.

Die Tabelle 3 enthält die solcherart erhaltenen Ergebnisse der Aluminiumbestimmung. Die berechneten Werte betragen gemäß der enthaltenen Arbeitsweise  $\frac{2}{3}$  der angewendeten Aluminiummenge. Die Abweichungen sind meist klein und übersteigen nicht jene, die von R. Berg erhalten wurden.

Tabelle 3.

| Vers.-<br>Nr. | Angewendet                                  |                         | Verbraucht<br>0,1 n-KBrO <sub>3</sub> -<br>Lösung<br>ccm | Ge-<br>funden<br>Aluminium<br>g | Be-<br>rechnet<br>g | Differenz<br>in<br>mg |
|---------------|---|-------------------------|--|---------------------------------|---------------------|-----------------------|
|               | 0,15 m-ZnSO <sub>4</sub> -<br>Lösung<br>ccm | Alaun-<br>Lösung<br>ccm |  |                                 |                     |                       |
| 25            | 25  | 5                       | 39,49  | 0,00888                         | 0,00882             | + 0,06                |
| 26            | 25  | 5                       | 39,16  | 0,00881                         | 0,00882             | — 0,01                |
| 27            | 25  | 5                       | 39,24  | 0,00883                         | 0,00882             | + 0,01                |
| 28            | 15  | 6,04                    | 45,85  | 0,01032                         | 0,01098             | — 0,66                |
| 29            | 25  | 8,10                    | 63,24  | 0,01420                         | 0,01460             | — 0,40                |
| 30            | 15  | 9,06                    | 72,41  | 0,01629                         | 0,01631             | — 0,02                |
| 31            | 15  | 12,10                   | 96,66  | 0,02175                         | 0,02179             | — 0,04                |

<sup>1)</sup> Nach R. Bergs Vorschrift [diese Ztschrift. 71, 375 (1927)] soll schon nach dem Absetzenlassen des Niederschlages filtriert werden. Wir erhielten auf diese Art aber immer Unterwerte, dagegen gute Ergebnisse, wenn die Proben nach der Fällung lange gestanden hatten. Berg gibt auch selbst an, dass in seinen Versuchen erst nach völligem Erkalten, also jedenfalls nach längerem Stehen, filtriert wurde.

Ist Ferrieisen anwesend, dann gelangt es mit dem Aluminium in die ammoniakalische Tartratlösung, wo es durch das Oxychinolin mitgefällt wird. Die in Legierungen nur als Verunreinigung vorkommenden geringen Eisenmengen können bei der Aluminiumbestimmung vernachlässigt werden. Für grössere Eisenmengen ist ein entsprechender Abzug zu machen. Besser jedoch ist es, das Ferrieisen in Ferrocyanid überzuführen, welches der Fällung mit Oxychinolin entgeht. Zu diesem Zwecke erhitzt man die ammoniakalische Tartratlösung durch einige Minuten mit überschüssigem Kaliumcyanid und reduziert sodann mit Sulfid.

### Bestimmung von Kupfer, Eisen, Zink und Aluminium.

Als Richtlinie zur jodometrischen Bestimmung der vier Metalle in Lösungsgemischen der Sulfate oder Nitrate kann folgende Vorschrift dienen: Das chloridfreie Lösungsgemisch, das 3–5 *ccm* konz. Schwefelsäure enthält, neutralisiert man mit Ammoniak, bringt auf ein Volumen von 50–60 *ccm*, kühlt nötigenfalls, fügt etwa 2 *g* Kaliumbifluorid und nach dessen Auflösung 2–3 *g* Kaliumjodid hinzu und titriert unter reichlichem Stärkezusatz mit 0,1 *n*-Thiosulfatlösung auf Kupfer. Nach Zusatz von 10–15 *ccm* 5 *n*-Schwefelsäure, etwa 3 *g* kristallisierter Borsäure und 1 *g* Kaliumrhodanid titriert man weiter auf Eisen. Nun fügt man eine kleine Hornlöffelspitze Natriumsulfid hinzu, erhitzt eben zum Sieden und filtriert heiss durch ein Blauband- oder Weissbandfilter ohne Anwendung von Druck. Man wäscht, fügt zum Filtrat eine noch warme Lösung von 5 *g* glasiger Phosphorsäure in wenig Wasser, sodann Bromwasser oder Jodlösung zwecks Oxydation des Sulfids und Ferroeisens, erhitzt eben zum Sieden, kühlt auf Zimmertemperatur ab und bringt die vom Jodüberschuss herrührende Blaufärbung auf den Tropfen genau mit 0,1 *n*-Thiosulfatlösung weg. Sodann titriert man unter Zusatz von 0,2 *m*-Kaliumferriocyanidlösung in schon beschriebener Weise mit der Thiosulfatlösung auf Zink. Nach Auffüllen im Messkolben auf 200 *ccm* bestimmt man in einem aliquoten Teil das Aluminium nach der im vorangehenden Abschnitt angegebenen Methode.

Zu diesem Arbeitsgang sind folgende Erläuterungen und Bemerkungen zu machen. Bei Vorhandensein von weniger Kupfer als 12 *ccm* 0,1 *n*-Lösung ist, wie schon oben angegeben, die Kupfermenge zu erhöhen. Sehr viel Cuprojodid verschleiert etwas die Jodstärkereaktion, und es ist darum zweckmäßig, so lange zu titrieren, bis an der Eintropfstelle des Thiosulfats keine Aufhellung mehr erfolgt. Der letzte Tropfen, der kein Aufhellen mehr bewirkt, ist schon der Eisentitration zuzuschlagen. Der Sulfidzusatz vor der Filtration des Cuprorhodanids hat den Zweck, zu verhindern, dass während des Erhitzens, das man vornimmt, um das Cuprorhodanid in eine leicht filtrierbare Form zu bringen, Cupro-



kupfer oxydiert wird und in Lösung geht. Die Oxydation des Ferroeisens im Filtrat ist notwendig, um zu vermeiden, dass bei der Zinktitration Turnbullsblau entsteht. Wie viel Oxydationsmittel nötig ist, weiss man genau. Fügt man Brom- oder Jodlösung bis zur Blaufärbung<sup>1)</sup> zu, dann ist gerade das Sulfit weggebracht und zur Oxydation des Ferroeisens ist wenigstens so viel 0,1 n-Brom- oder Jodlösung nötig, als man 0,1 n-Thiosulfatlösung zur Eisenbestimmung verbraucht hat. Die Zinktitration soll gegen ihr Ende langsam vorgenommen werden und die Blaufärbung soll in der austitrierten Probe wenigstens  $\frac{1}{2}$  Minute nicht wiederkehren. Meist tritt die Blaufärbung nach dem Austitrieren in 1–2 Minuten oder je nach den Konzentrationsverhältnissen auch nach längerer Zeit wieder auf. Selbstverständlich ist dieses Nachbläuen nicht mehr in die Zinktitration mit einzubeziehen. Hinsichtlich des Aluminiums ist zu erwähnen, dass der Zusatz von Kaliumbifluorid das Ausfallen von Kaliumaluminiumfluorid verursacht. Die Kupferbestimmung wird durch diesen Niederschlag nicht beeinträchtigt. Nach Zusatz der Borsäure geht das Aluminium wieder vollständig in Lösung und gelangt quantitativ in das Filtrat vom Cuprorhodanid.

Wir haben dieses Verfahren zunächst an Lösungsgemischen von Cupri-, Ferri- und Zinksulfat erprobt. Die betreffenden analytischen Daten enthält die Tabelle 4. Abweichungen von mehr als 1 Tropfen der Maßlösung sind nicht vorgekommen.

Tabelle 4.

| Vers.-Nr. | Angewendet                      |                                 |                                  | 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung |               |                   |               |                   |               |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
|           | 0,1 n-CuSO <sub>4</sub> -Lösung | 0,1 n-FeSO <sub>4</sub> -Lösung | 0,15 m-ZnSO <sub>4</sub> -Lösung | Verbraucht für Cu   | Be-rechnet Cu | Verbraucht für Fe | Be-rechnet Fe | Verbraucht für Zn | Be-rechnet Zn |
|           | ccm                             | ccm                             | ccm                              | ccm   | ccm           | ccm               | ccm           | ccm               | ccm           |
| 32        | 15,05                           | 9,90                            | 30,05                            | 15,06   | 15,05         | 9,90              | 9,90          | 29,62             | 29,61         |
| 33        | 15,12                           | 30,06                           | 10,12                            | 15,10   | 15,12         | 30,09             | 30,06         | 9,95              | 9,97          |
| 34        | 15,10                           | 10,04                           | 10,10                            | 15,10   | 15,10         | 10,06             | 10,04         | 9,98              | 9,95          |
| 35        | 30,15                           | 10,10                           | 30,14                            | 30,12   | 30,15         | 10,12             | 10,10         | 29,71             | 29,70         |
| 36        | 30,12                           | 30,13                           | 10,07                            | 30,14   | 30,12         | 30,16             | 30,13         | 9,90              | 9,92          |
| 37        | 30,08                           | 30,07                           | 30,09                            | 30,10   | 30,08         | 30,04             | 30,07         | 29,62             | 29,65         |
| 38        | 30,12                           | 10,05                           | 10,11                            | 30,12   | 30,12         | 10,01             | 10,05         | 10,00             | 9,98          |

Als praktische Beispiele seien die Analysen einer Devardaschen Legierung, ferner die einer Zinklegierung mitgeteilt.

2,5390 g der Devardalegierung wurden in 80 ccm Schwefelsäure von 25 Vol.-% unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure bei Siedehitze gelöst. Diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis der Rückstand rein weiss erschien und keinerlei graue Teilchen vorhanden waren.

<sup>1)</sup> Diese ist in dem nur noch mäßig warmen Filtrat schon zu erkennen.

Sodann wurde bis zum Rauchen der Schwefelsäure eingedampft und, nach dem Verdünnen in einem 250 *ccm*-Messkolben, filtriert. Das Filter mit dem Rückstand wurde verbrannt und gewogen. Je  $\frac{1}{5}$  des Filtrats wurde der Analyse nach der gegebenen Vorschrift unterworfen. Zwecks Bestimmung des Aluminiums wurde nach beendeter Zinktitration auf 500 *ccm* aufgefüllt: 50 *ccm* hiervon wurden zur Aluminiumfällung verwendet. Die nötigen analytischen Daten enthält die Tabelle 5. Die Berechnung erfolgte auf Grund der Tatsache, dass 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung 0,00636 *g* Cu, 0,00558 *g* Fe und 0,00997 *g* Zn äquivalent ist, während 1 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung 0,000225 *g* Al anzeigt.

Tabelle 5.

| Verbraucht für  |            |            |            | Löse-<br>rück-<br>stand                 | Das sind |      |      |       |                         | Summe |
|---|------------|------------|------------|---|----------|------|------|-------|-------------------------|-------|
| Cu  | Fe         | Zn         | Al         |   | Cu       | Fe   | Zn   | Al    | Löse-<br>rück-<br>stand |       |
| 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung |            |            |            | 0,1 n-<br>KBrO <sub>3</sub> -<br>Lösung |          |      |      |       |                         |       |
| <i>ccm</i>  | <i>ccm</i> | <i>ccm</i> | <i>ccm</i> | <i>g</i>                                | %        | %    | %    | %     | %                       | %     |
| 39,54   | 0,18       | 2,61       | 99,71      | 0,0174                                  | 49,52    | 0,20 | 5,13 | 44,27 | 0,68                    | 99,80 |
| 39,58   | 0,16       | 2,63       | 99,73      | —                                       | 49,57    | 0,18 | 5,16 | 44,19 | 0,68                    | 99,78 |
| 39,59   | 0,17       | 2,62       | 99,70      | —                                       | 49,58    | 0,19 | 5,14 | 44,18 | 0,68                    | 99,77 |

Hinsichtlich der Genauigkeit der Analyse ist zu bedenken, dass Fehler von — 0,5 *mg* und darüber bei der Aluminiumbestimmung vorkommen können, was bei 0,05 *g* der Einwage schon 1% betragen würde. Der Fehlbetrag von 0,2% in der Gesamtanalyse ist daher ein sehr geringer. Es ist übrigens nicht ganz richtig, den Löserückstand, der zum grössten Teil aus SiO<sub>2</sub> besteht, mit seinem vollen Gewicht in Rechnung zu setzen, da er nicht in genau bekannten Beziehungen zu den ursprünglich in der Legierung vorhandenen Formen des Siliciums steht.

Es folgen nun noch in der Tabelle 6 die Analysen der Zinklegierung. Ungefähr 0,4 *g* derselben wurden in 16 *ccm* Schwefelsäure von 25 Vol.-% unter Salpetersäurezusatz gelöst, die Stickoxyde wurden verjagt. Die ganze

Tabelle 6.

| Ein-<br>wage | Verbraucht für  |            |            |                                     | Das sind |      |       |      | Summe  |
|--------------|---|------------|------------|-------------------------------------|----------|------|-------|------|--------|
|              | Cu  | Fe         | Zn         | Al                                  | Cu       | Fe   | Zn    | Al   |        |
|              | 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung |            |            | 0,1 n-KBrO <sub>3</sub> -<br>Lösung |          |      |       |      |        |
| <i>g</i>     | <i>ccm</i>  | <i>ccm</i> | <i>ccm</i> | <i>ccm</i>                          | %        | %    | %     | %    | %      |
| 0,4052       | 2,94  | 0,18       | 35,51      | 70,05                               | 4,61     | 0,25 | 87,37 | 7,78 | 100,01 |
| 0,3882       | 2,83  | 0,17       | 34,00      | 66,60                               | 4,63     | 0,25 | 87,33 | 7,72 | 99,93  |

Probe wurde zur Titration des Kupfers, Eisens und Zinks verwendet. Zur Aluminiumbestimmung diente nach vorgenommener Zinktitration die Hälfte der auf 200 *ccm* aufgefüllten Probe.

In Kupfer-Zinklegierungen ist Eisen meist nur in wenigen Zehntelprozenten enthalten. Legt man hier Wert auf eine genauere Eisenbestimmung, dann titriert man Eisen mit 0,02 n-Thiosulfatlösung. Man muss aber so verfahren, dass nach beendeter Kupfertitration 1 Tropfen 0,1 n-Jodlösung zugefügt wird, worauf man die Blaufärbung tropfenweise mit 0,02 n-Thiosulfatlösung eben wegbringt. Dann schreitet man nach Zugabe von 5 n-Schwefelsäure usw. zur Eisentitration. Der geringen Eisenmenge wegen kann man im weiteren Verlauf der Analyse an Metaphosphorsäure sparen. 1–2 *g* derselben, vor der Reoxydation des Ferroeisens zugesetzt, genügen vollauf.

Das gegebene Anwendungsgebiet der entwickelten Methode ist besonders auch die Schnellanalyse von Messing und Bronze. Wir gedenken noch eingehender darüber zu berichten, wie die Zusammensetzung namentlich auch von Sonderlegierungen dieser Art auf maßanalytischem Wege zu ermitteln ist.

*Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

## Jodbromzahlbestimmungen mit dem Schnellverfahren.

Von

L. W. Winkler, Budapest.

[Eingegangen am 12. April 1933.]

Zur Bestimmung der Jodbromzahlen der Fette habe ich vor Jahren ein Halbmikro-Schnellverfahren in Vorschlag gebracht<sup>1)</sup>, welches nun weiterhin verbessert wurde.

Bei dem Schnellverfahren gelangt die Jodbromzahl unmittelbar zur Bestimmung. Es wird nämlich die Fettprobe in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dann eine kleine Menge Natriumacetat und Mercurichlorid in die Lösung gestreut, nachher so lange Brom-Essigsäure (Brom-Eisessig) in die Flüssigkeit geträufelt, bis sie sich eben gelblich gefärbt hat. Die Flüssigkeit wird nun nach der ursprünglichen Vorschrift bis zum Aufkochen erwärmt, wobei sie sich entfärbt. Endlich fügt man zur warmen Flüssigkeit noch so viel Brom-Essigsäure, dass die gelbliche Farbe der Flüssigkeit in einigen Minuten nicht mehr verblasst. Wie neuere Versuche zeigten, gelangt man zu genaueren Ergebnissen, wenn man das Titrieren kalt beendet, in welchem Fall aber die Menge des

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **49**, 277 (1925); vergl. diese Ztschrft. **72**, 167 (1927).

Mercurichlorids wesentlich vergrößert werden muss. — Die neue, verbesserte Arbeitsvorschrift lautet wie folgt:

Man wägt in einem trockenen Erlenmeyerkölbchen von 50 *ccm* eine kleine Fettprobe (vergl. w. u.) genau ab (auf 0,2 *mg*), löst das Fett — allenfalls durch gelindes Erwärmen — in 2—3 *ccm* reinem Tetrachlorkohlenstoff und streut in das Kölbchen 0,1 *g*  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und 0,5 *g*  $\text{HgCl}_2$ ; man verwendet reine Präparate (zur Analyse), die man zuvor zu feinem Pulver zerrieben hat. Man träufelt dann unter fleissigem Umschwenken aus einer Feinbürette so lange titrierte, annähernd 0,1 *n*-Brom-Essigsäure in das Kölbchen, bis die Flüssigkeit eben blasscitronengelb geworden ist und ihre Färbung 2—3 Minuten lang beibehält. Zum Abmessen dieser Zeitspanne benutzt man zweckmäßig eine Sanduhr. — Nach einiger Übung genügen zur Ausführung einer Bestimmung etwa 5 Minuten. Die Bestimmung kann gleich gut bei Tageslicht oder bei künstlicher Beleuchtung vorgenommen werden.

Während des Titrierens und der Wartezeit werden die Salze grösstenteils gelöst; es ist belanglos, wenn eine kleine Menge der Salze ungelöst bleibt. Sollte ausnahmsweise die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit getrübt sein, man also den Endpunkt nicht scharf beobachten kann, so erwärmt man die mit Brom-Essigsäure schon versetzte, aber noch farblose Flüssigkeit über kleiner Flamme bis zum Aufkochen, kühlt dann vollständig ab und träufelt in die klare Lösung die noch nötige Menge Messlösung.

Bei den Jodbromzahlbestimmungen benutzt man zweckmäßig die vom Verfasser angegebene Nachfüllbürette (vergl. a. a. O.). Es wurde gesagt, dass der Fassungsraum der eigentlichen Bürette 10 *ccm* betrage. Es dürfte sich aber eine Nachfüllbürette, bei welcher die auf  $\frac{1}{10}$  *ccm* geteilte Messröhre 12 *ccm* fasst, besser bewähren. Als Hahnsalbe wird viscoses Vaseline verwendet.

Zur Bereitung der Messlösung wurde durch Überdampfen und durch Behandeln mit Brom gereinigte käufliche Essigsäure empfohlen<sup>1)</sup>. Bequemer, wenn auch etwas teurer, gelangt man zu der Messlösung, wenn man „Essigsäure zur Bestimmung der Jodzahl nach Wijs (E. Merck, Darmstadt)“ benutzt. Man gibt in eine, 250 *g* (99—100%ige) Essigsäure enthaltende Originalflasche 6 *ccm* Wasser und 0,7 *ccm* = 2,0 *g* reines Brom, um eine nahezu 0,1 *n*-Lösung zu bekommen.

Wie schon in der ersten Abhandlung (a. a. O.) erwähnt, bestimmt man den Titer dieser annähernd 0,1 *n*-Lösung am zweckmäßigsten mit Verwendung von Ricinusöl. Die Kennzahlen des für arzneiliche Zwecke bestimmten Ricinusöls schwanken nämlich nach den Erfahrungen des Verfassers in so engen Grenzen, dass sie praktisch als unveränderlich gelten:

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 66, 581 (1925); vergl. diese Ztschrift. 76, 66 (1929).



|                             |                 |
|-----------------------------|-----------------|
| Dichte bei 20°/4° . . . . . | 0,9595 ± 0,0005 |
| Verseifungszahl . . . . .   | 180,0 ± 1,0     |
| Jodbromzahl . . . . .       | 84,5 ± 0,5      |

Man wird also von dem Ricinusöl etwa 0,15 g genau abwägen und die Jodbromzahlbestimmung in beschriebener Weise ausführen. Man berechnet dann, wieviele *ccm* Brom-Essigsäure auf 0,1269 g Ricinusöl verbraucht werden, und teilt 8,45 durch diese Zahl, wodurch man den Verbesserungsfaktor der annähernd 0,1 n-Bromlösung erfährt.

Die mit „Wijs-Essigsäure“ bereitete Messlösung ist gehörig titerbeständig, wie dies die w. u. angegebenen Zahlen zeigen, welche so erhalten wurden, dass die in der verschlossenen Nachfüllbürette befindliche, annähernd 0,1 n-Brom-Essigsäure in angegebenen Zeitspannen mit Verwendung von Ricinusöl auf ihre Stärke untersucht wurde:

|                             |                |
|-----------------------------|----------------|
| Faktor anfänglich . . . . . | 1,133 [100,00] |
| „ nach 10 Tagen . . . . .   | 1,131 [99,83]  |
| „ nach 20 Tagen . . . . .   | 1,120 [98,90]  |

Es genügt also vollauf, den Titer der mit „Wijs-Essigsäure“ bereiteten Messlösung, wenn die Brom-Essigsäure in angegebener Weise aufbewahrt wird, wöchentlich zu bestimmen.

Von den zu untersuchenden Fettproben kommen annähernd folgende Mengen zur genauen Abwägung (Verbrauch an Messlösung rund 10 *ccm*, bei dem Cocosfett 5 *ccm*):

|                           |        |                              |        |
|---------------------------|--------|------------------------------|--------|
| Aprikosenkernöl . . . . . | 0,12 g | Mohnöl . . . . .             | 0,10 g |
| Arachisöl . . . . .       | 0,13 „ | Olivenöl . . . . .           | 0,15 „ |
| Baumwollsamenöl . . . . . | 0,12 „ | Pflaumenkernöl . . . . .     | 0,13 „ |
| Butterfett . . . . .      | 0,40 „ | Ricinusöl . . . . .          | 0,15 „ |
| Cocosfett . . . . .       | 0,80 „ | Rindertalg . . . . .         | 0,35 „ |
| Hanföl . . . . .          | 0,08 „ | Rüböl . . . . .              | 0,13 „ |
| Kakaofett . . . . .       | 0,35 „ | Schöpsentalg . . . . .       | 0,30 „ |
| Kürbiskernöl . . . . .    | 0,11 „ | Schweinefett . . . . .       | 0,20 „ |
| Lebertran . . . . .       | 0,08 „ | Sesamöl . . . . .            | 0,12 „ |
| Leinöl . . . . .          | 0,08 „ | Sonnenblumenkernöl . . . . . | 0,10 „ |
| Mandelöl . . . . .        | 0,13 „ | Walnußöl . . . . .           | 0,09 „ |

Um die Genauigkeit des Verfahrens beurteilen zu können, sollen nun einige Versuchsergebnisse aufgezählt werden, die mit dem Schnellverfahren in der neuen Ausführungsform erhalten wurden. Die Jodbromzahlen einiger Fette wurden nämlich, unter der Annahme, dass die Jodbromzahl des Ricinusöls 84,5 beträgt, gefunden, wie die Tabelle S. 175 oben angibt.

Die Jodbromzahlen derselben Fettproben wurden auch mit Verwendung von Kaliumbromatlösung<sup>1)</sup> bestimmt. Der Reihe nach

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. **265**, 554 (1927) u. **266**, 189 (1928); vergl. diese Ztschrft. **93**, 226 (1933).

| Cocosfett        | Schöpsentalg | Mandelöl | Leipöl |
|------------------|--------------|----------|--------|
| 8,7              | 35,0         | 93,6     | 167,6  |
| 8,7              | 34,8         | 93,7     | 167,1  |
| 8,8              | 35,3         | 93,2     | 168,3  |
| 8,8              | 35,0         | 93,9     | 168,3  |
| 8,7              | 35,2         | 93,9     | 167,6  |
| 8,8              | 35,5         | 93,9     | 168,7  |
| Mittelwert: 8,75 | 35,1         | 93,7     | 167,9  |

wurden folgende Zahlen erhalten: 8,79, 35,2, 95,3 und 167,0; die Jodbromzahl des Ricinusöls wurde zu 84,3 gefunden.

Es ergab sich also, dass man mit dem Schnellverfahren (kalte Ausführungsform) und dem Bestimmungsverfahren mit Kaliumbromatlösung (bromometrische Ausführungsform; saure Arsenitlösung; Endanzeiger Jodlösung), wenn die Wartezeit  $\frac{1}{2}$  Stunde beträgt, praktisch genommen zu denselben Ergebnissen gelangt.

Die Grenzwerte, innerhalb welcher die Jodbromzahlen der wichtigsten pflanzlichen Fette liegen, wenn das Schnellverfahren oder das Bestimmungsverfahren mit Kaliumbromatlösung (Wartezeit  $\frac{1}{2}$  Stunde!) zur Anwendung kommt, sind nach allen bisherigen Untersuchungen des Verfassers in der Regel die folgenden:

|                            |         |                              |         |
|----------------------------|---------|------------------------------|---------|
| Aprikosenkernöl . . . . .  | 107—110 | Mohnöl . . . . .             | 131—135 |
| Arachisöl . . . . .        | 97—100  | Olivenöl . . . . .           | 83—86   |
| Baumwollsamensöl . . . . . | 104—107 | Pfirsichkernöl . . . . .     | 99—102  |
| Cocosfett . . . . .        | 8—9     | Pflaumenkernöl . . . . .     | 95—98   |
| Hanföl . . . . .           | 153—156 | Ricinusöl . . . . .          | 84—85   |
| Kakaofett . . . . .        | 35—37   | Rüböl . . . . .              | 99—103  |
| Kürbiskernöl . . . . .     | 115—118 | Sesamöl . . . . .            | 103—111 |
| Leinöl . . . . .           | 167—171 | Sonnenblumenkernöl . . . . . | 130—133 |
| Mandelöl . . . . .         | 93—96   | Walnußöl . . . . .           | 143—146 |

Zusammenfassend kommt Verfasser zu folgendem Endergebnis:

Zur Bestimmung der Jodbromzahlen der Fette eignen sich das Schnellverfahren (neue Ausführungsform) und das Verfahren mit Kaliumbromatlösung gleich gut; immerhin dürfte sich aber bei Massenbestimmungen das Schnellverfahren besser bewähren.

Bei den Untersuchungen von Wachs, Walrat, Japantalg, Lanolin und Vaselin wird die Jodbromzahl am besten dem Gewicht nach bestimmt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle **66**, 241 (1925); vergl. diese Ztschrft. **76**, 61 (1929).

## Eine quantitative Bestimmung des Cumarins und der Melilotsäure im *Melilotus officinalis*.

Von

Sophia J. Kanewskaja und Alexandra M. Fedorowa.

Aus dem Laboratorium für Alkaloid-Chemie des Wissenschaftlichen Soja-Instituts und aus dem Laboratorium für ätherische Öle des Chemisch-technologischen Instituts zu Moskau.

[Eingegangen am 3. März 1933.]

Im Jahre 1863 haben C. Zwenger und H. Bodenbender<sup>1)</sup> festgestellt, dass das Cumarin in *Melilotus officinalis* an eine organische Säure „Melilotsäure“ gebunden ist, und ersterer<sup>2)</sup> hat später festgestellt, dass diese Säure durch Reduktion von Cumarin mit Natriumamalgam hergestellt werden kann. Das Cumarin ist demnach immer von dieser, ein sekundäres Produkt darstellenden Säure begleitet. Auch andere Autoren haben die Melilotsäure im freien Zustand und auch an Cumarin gebunden in *Melilotus officinalis* nachgewiesen.

Ogleich die Bestimmung dieser beiden Stoffe für die Untersuchung von *Melilotus officinalis*, speziell zur Feststellung der Anhäufung des Cumarins in den einzelnen Pflanzenteilen von Interesse ist, fanden wir in der Literatur keine Angaben über entsprechende quantitative Untersuchungsmethoden.

In der vorliegenden Arbeit haben wir einen Versuch gemacht, diese Lücke auszufüllen. Als Grundlage für die Ausarbeitung unserer Methode diente uns die aus der Literatur bekannte Tatsache<sup>3)</sup>, dass das Cumarin bei der Behandlung mit einer siedenden Lösung von Alkali unter Öffnen des Lactonringes in Form von Salzen der Cumarinsäure in Lösung geht. Es ist weiter bekannt, dass diese Salze so beständig sind, dass das Cumarin aus ihrer Lösung durch Äther nicht extrahiert werden kann.

Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, werden diese Salze zersetzt, wobei, da die freie Cumarinsäure nicht beständig ist, sich der Lactonring wieder schliesst und wieder Cumarin entsteht.

Man kann deshalb das Cumarin, wenn es in Lösung neben anderen neutralen, in Äther löslichen Stoffen vorhanden ist, dadurch von letzteren trennen, dass man die zum Sieden erhitzte Lösung mit siedender Alkalilösung behandelt, nach dem Abkühlen mit Äther ausschüttelt, dann ansäuert und das wieder gebildete Cumarin mit Äther extrahiert.

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. **126**, 257 (1863).

<sup>2)</sup> C. Zwenger, Ann. der Chem. **136**, 256 (1865).

<sup>3)</sup> Vergl. dazu: Z. Delalande, Ann. der Chem. **45**, 333 (1843). — R. Williamson, Journ. Chem. Soc. [2] **13**, 850 (1875). — R. Fittig u. G. Ebert, Ann. der Chem. **216**, 139 (1882).

Sind, wie dies bei *Melilotus officinalis* der Fall ist, organische Säuren in der zu untersuchenden Lösung, so behandelt man die angesäuerte Lösung vor der Extrahierung des Cumarins mit Natriumcarbonat, wodurch die Säuren in Salze übergehen. Nun extrahiert man mit Äther, wobei nur das Cumarin in Lösung geht. Will man die Säure bestimmen, so säuert man die Sodalösung wieder an und extrahiert wieder mit Äther, wobei die Säure in Lösung geht.

Unsere Versuche, sowohl mit reinen Präparaten von Cumarin und von Melilotsäure, als auch mit verschiedenen Proben von *Melilotus officinalis*, die zur Kontrolle mit alkoholischen Lösungen durchtränkt wurden, in welchen gewogene Mengen dieser zwei Verbindungen gelöst waren, zeigten, dass die quantitative Bestimmung dieser Verbindungen nach unserer Methode (die weiter unten ausführlich beschrieben ist) mit grosser Genauigkeit gelingt. Wir hoffen, dass diese Methode auch für andere Objekte, die diese Verbindungen enthalten, gute Dienste leisten wird.

### Experimenteller Teil.

1. Versuch. Eine Kontrolle der Methode mit reinem Cumarin. Wir benutzten ein reines Präparat der Firma Heine, Leipzig, mit dem Smp. 66,5—67°.

Eine gewogene Menge Cumarin wurde in 40 *ccm* siedenden Wassers gelöst. Zur siedenden Lösung fügten wir 20 *ccm* einer 10%igen Lösung von KOH, die auch bis zum Sieden erhitzt war, zu. Der Geruch des Cumarins verschwand dabei sofort. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und 4mal mit Äther extrahiert (40 *ccm*). Die Hauptmenge des Äthers wurde abdestilliert, der Rückstand in eine gewogene Krystallisationsschale übergeführt und der Äther bis zur Gewichtskonstanz abgedunstet (man trocknete nachher im Exsiccator über Schwefelsäure).

Cumarin eingewogen . . . 0,4710 g

„ gefunden . . . 0,4694 g = 99,64%.

2. Versuch. Eine gewogene Menge Cumarin wurde in Lauge, wie oben beschrieben, gelöst, aber aus der Lösung mit Salzsäure abgeschieden.

Cumarin eingewogen . . . 0,4564 g

„ gefunden . . . 0,4546 g = 99,6%.

3. Versuch. Ein Gemisch von 0,4712 g Cumarin und 0,2560 g Melilotsäure wurde in siedendem Wasser gelöst und bei Siedehitze mit 30 *ccm* einer 10%igen Lösung von KOH behandelt. Nach dem Abkühlen säuerte man mit 20%iger Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo an, neutralisierte dann mit Soda bis zur alkalischen Reaktion und extrahierte 3—4mal mit Äther (Ätherlösung Nr. 1), dann säuerte man wieder mit Schwefelsäure an und extrahierte wieder 4mal mit Äther



(Ätherlösung Nr. 2). Die Ätherlösungen wurden, wie es im Versuch 1 beschrieben ist, behandelt.

Cumarin gefunden . . . . 0,4696 g = 99,64%

Melilotsäure gefunden . . 0,2550 g = 99,66%.

4. Versuch. 20 g lufttrockene, zu feinem Pulver zerriebene Blätter von *Melilotus officinalis* wurden während 12 Stunden in einem gut arbeitenden Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb im Kolben eine dicke, dunkelgrüne Masse zurück. Man gab zum Rückstand 25 ccm Wasser und erwärmte an einem Rückflusskühler 5 Minuten lang bis zum Sieden. Die erhaltene Lösung wurde durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter (7 cm Durchmesser) filtriert, wobei man darauf achtete, dass die ungelösten Teile im Kolben zurückblieben. Man wiederholte diese Operation 4mal. Die erhaltene wässrige Lösung, die alles Cumarin, die Melilotsäure und eine kleine Menge von gefärbten Verbindungen (die Lösung ist hellgrün) enthielt, wurde bis zum Sieden erhitzt und mit 20 ccm einer siedenden 10%igen Lösung von NaOH oder KOH versetzt. Nach dem Abkühlen der alkalischen Lösung extrahierte man 3—4mal mit 50 ccm Äther: die wässrige Lösung wurde dabei fast farblos, der Äther aber färbte sich grün. Man säuerte jetzt mit 20%iger Schwefelsäure an (bis zur sauren Reaktion auf Kongo), dabei schieden sich das Cumarin und die Melilotsäure aus. Um das Cumarin von der Melilotsäure zu trennen, versetzte man die Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit Soda und extrahierte 4—5mal mit Äther, wobei man die Ätherlösung durch ein kleines Papierfilter filtrierte. Die gesamten ätherischen Lösungen wurden auf ein kleines Volumen eingedunstet. Der Rückstand wurde in eine kleine gewogene Krystallisierschale (7 cm breit) gebracht und der Kolben 3—4mal mit Äther nachgespült. Man liess den Äther verdunsten (das Cumarin krystallisierte dabei an den Wänden der Krystallisierschale in charakteristischen Krystallen aus), liess im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum beständigen Gewicht stehen und wog dann das ausgeschiedene Cumarin.

Cumarin gefunden . . . 0,0500 g = 0,25%.

Nachdem das Cumarin aus der Sodalösung extrahiert war, wurde die Lösung mit 20%iger Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung wieder 4—5mal mit 50 ccm Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen wurden durch ein kleines Filter filtriert und die gesamten Lösungen bis auf ein kleines Volumen verdunstet (5—10 ccm). Weiter wurde wie beim Cumarin gearbeitet. Man erhielt einen krystallinischen Rückstand mit einem charakteristischen Honiggeruch. 0,3660 g = 1,83% Melilotsäure.

5. Versuch. 20 g zu feinem Pulver zerriebene Blätter wurden während 12 Stunden in einem Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde bis auf 100 ccm eingengt und in zwei Teile geteilt. In einem Teil wurden das Cumarin und die Melilotsäure, wie

oben beschrieben, bestimmt. Der zweite Teil wurde mit reinem Cumarin versetzt und dann wie gewöhnlich weiter behandelt.

### Versuchsergebnisse:

1. Teil. 50 *ccm* der Ätherlösung (10 *g* Blätter):

Cumarin gefunden . . . 0,0110 *g* = 0,11%

Melilotsäure gefunden . . 0,22 *g* = 2,2%.

2. Teil. 50 *ccm* der Ätherlösung (10 *g* Blätter) zugefügt 0,1620 *g* reines Cumarin: Cumarin gefunden 0,1726.

Nach dem Abzug des zugefügten Cumarins ergab sich in den 10 *g* Blättern 0,0106 *g* = 0,106% Cumarin.

6. Versuch. 20 *g* Blätter, in welchen sich nach der beschriebenen Methode 0,72% Cumarin und 2,14% Melilotsäure ergeben hatten, wurden mit 20 *ccm* Alkohol, in welchem 0,1026 *g* Cumarin gelöst waren, durchtränkt und über Nacht stehengelassen. Man extrahierte nachher im Soxhletapparat mit Äther und bestimmte das Cumarin wie gewöhnlich.

Versuchsergebnisse: In 20 *g* Blätter wurden 0,2460 *g* Cumarin gefunden; nach dem Abzug des zugefügten Cumarins enthielten die Blätter 0,1434 *g*, entsprechend 0,717% Cumarin.

Aus den Versuchen 5 und 6 ergibt sich, dass das Cumarin nach unserer Methode mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann.

7. Versuch. 20 *g* Blätter, in welchen nach unserer Methode 0,72% Cumarin und 2,14% Melilotsäure gefunden worden waren, wurden mit

|                                 | Blätter      |                   | Stengel      |                   |
|---------------------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                                 | Cumarin<br>% | Melilotsäure<br>% | Cumarin<br>% | Melilotsäure<br>% |
| Nr. 1 . . . . .                 | 0,25         | 1,83              | 0,15         | 1,22              |
| „ 3 . . . . .                   | 0,165        | 2,9               | 0,22         | 1,6               |
| „ 4 . . . . .                   | 0,71         | 1,96              | 0,14         | 1,03              |
| „ 5 . . . . .                   | 0,11         | 2,2               | 0,23         | 1,42              |
| „ 6 . . . . .                   | 0,72         | 2,14              | 1,35         | 1,0               |
| „ 7 . . . . .                   | 0,11         | 2,2               | 0,1          | 0,95              |
| „ 9 . . . . .                   | 0,12         | 1,8               | 0,21         | 0,71              |
| „ 10 . . . . .                  | 0,098        | 1,6               | 0,146        | 0,52              |
| „ 11 . . . . .                  | 0,195        | 2,6               | 0,14         | 1,4               |
| 1jähriger Melilot. off. . . . . | 0,44         | 1,3               | 0,34         | 0,6               |
| 2jähriger weisser Melilot off.  | 0,56         | 0,99              | 0,32         | 0,7               |
| 2jähriger weisser arktischer    | 0,6          | 1,2               | 0,55         | 0,4               |
| 2jähriger weisser arktischer    |              |                   |              |                   |
| Nr. 2 . . . . .                 | 0,34         | 1,23              | 0,41         | 0,91              |
| 2jähriger weisser arktischer    |              |                   |              |                   |
| Nr. 3 . . . . .                 | 0,235        | 1,6               | 0,54         | 0,63              |

20 ccm Alkohol, in denen 0,1120 g Cumarin und 0,1192 g Melilotsäure gelöst waren, durchtränkt und über Nacht stehengelassen. Man extrahierte 12 Stunden im Soxhletapparat mit Äther und arbeitete wie gewöhnlich.

Versuchsergebnisse: Es wurden 0,2552 g Cumarin gefunden. Nach Abzug des zugefügten Cumarins enthielten die 20 g Blätter 0,1432 g, entsprechend 0,716% Cumarin. Gefunden wurden 0,5465 g Melilotsäure; nach Abzug der zugefügten Melilotsäure enthielten die 20 g Blätter 0,4273 g, entsprechend 2,136% Melilotsäure.

Auf S. 179 findet sich eine Tabelle, in welcher der Gehalt an Cumarin und Melilotsäure in den Blättern und Stengeln der 14 von uns untersuchten Proben von *Melilotus officinalis* angegeben ist.

## Eine gasvolumetrische quantitative Bestimmungsmethode für Bleidioxyd.

Von

A. P. Kreschkow und W. K. Iljuchin.

Moskauer Chemisch-Technologisches Mendelejew-Institut.

[Eingegangen am 20. März 1933.]

Mennige und Bleidioxyd (im Verkehr meist fälschlich als Superoxyd bezeichnet) finden hauptsächlich in der Lack- und Farbenindustrie, ferner in der Zündholz-, Glas- und Akkumulatorenindustrie Verwendung; deshalb stehen die Laboratorien der genannten Industrien oft vor der Aufgabe der Untersuchung dieser Produkte, die auf Grund der von den verschiedenen Industrien an sie gestellten technischen Bedingungen verschiedene Verunreinigungen nur in bestimmten Bruchteilen von Prozenten enthalten dürfen.

Hierbei ist die Bestimmung des Gehaltes an Bleidioxyd von wesentlicher Bedeutung. Für verschiedene Zwecke ist dieser durch Standardnormen festgesetzt.

In der Literatur findet sich eine grosse Reihe von Vorschlägen zur  $PbO_2$ -Bestimmung, die fast alle auf der Ermittlung der Oxydationswirkung beruhen. Keine derselben kann aber als völlig befriedigend angesehen werden. Wir verweisen sowohl hinsichtlich der Vorschläge als auch der Kritik derselben auf die Literatur<sup>1)</sup>. Wir haben uns nicht

<sup>1)</sup> F. Lux, diese Ztschrft. **19**, 153 (1880); W. Diehl, Dinglers polyt. Journal **242**, 196 (1882); vergl. diese Ztschrft. **26**, 296 (1887); G. Topf, diese Ztschrft. **26**, 296 (1887); M. Liebig, Ztschrft. f. angew. Chem. **14**, 828 (1901); vergl. diese Ztschrft. **41**, 761 (1902); Schlossberg, diese Ztschrft. **41**, 735 (1902); A. Reinisch, vergl. diese Ztschrft. **50**, 214 (1911); J. F. Sacher, Chem. Ztg. **35**, 731 (1911); C. Finzi und E. Rapuzzi,

mit der Nachprüfung oder der Erweiterung der Kritik beschäftigt, sondern gesucht, auf einem neuen Weg, durch ein gasvolumetrisches Verfahren, die Aufgabe zu lösen.

Wir versuchten zwei Reaktionen zu Grunde zu legen, einerseits die Oxydation von Oxalsäure und Messung des entstehenden Kohlendioxyds und andererseits die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Bleidioxyd und Messung des freiwerdenden Sauerstoffs.

Während ersterer Weg nicht zu befriedigenden Ergebnissen führte, lieferte der zweite durchaus gute Resultate.

### Experimenteller Teil.

Als Ausgangsstoffe dienten für unsere Versuche: drei Proben Importmennige verschiedener Herstellungsmarken, eine Probe in der Sowjetunion hergestellter Mennige und zwei Proben Bleisuperoxyd, die wir weiterhin als A, B, C, D, E, F bezeichnen werden.

Für die ersten Versuche benutzten wir zwei Lösungen:

1. Salpetersäure (D 1,15);
2. eine gesättigte Oxalsäurelösung.

Für die zweite Serie von Versuchen nach der Oxalatmethode wurden dieselben Lösungen zunächst mit unmittelbar aus der Bombe entnommenem Kohlendioxyd behandelt, um etwaige Fehler auszuschliessen, die durch die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in der Reaktionsflüssigkeit bedingt sein könnten; dann wurde weiter verfahren wie bei Serie 1.

Es wurden Mennigemengen von 0,5–1 g angewendet. Für ihre Lösung reichten 10 *ccm* Salpetersäure und 15 *ccm* Oxalsäure völlig aus. Das Reaktionsgemisch betrug nur 25 *ccm*, konnte also als relativ kleines Volumen die Endergebnisse nicht wesentlich beeinflussen.

Die zu untersuchende Mennige wurde im Reagensglas gewogen, die Menge von etwa 1 g in den Reaktionsapparat geschüttet und das Reagensglas nochmals gewogen, sodass die Menge der reagierenden Substanz als Differenz zweier Wägungen bestimmt wurde.

Der Apparat zur Bestimmung des Volumens der ausgeschiedenen Kohlensäure<sup>1)</sup> bestand aus dem eigentlichen Apparat, in dem die Reaktion

diese Ztschrft. **52**, 358 (1913); C. Marchese, Gazz. chim. ital. **37**, II, 292 (1907); vergl. diese Ztschrft. **50**, 217 (1911); L. Moser, Chem. Ztg. **39**, 245 (1915); vergl. diese Ztschrft. **55**, 58 (1916); W. F. Edwards, Chem. Metallurg. Eng. **20**, 35 (1919); vergl. diese Ztschrft. **79**, 191 (1930); S. Glasstone, Journ. of Chem. Soc. (London) **119**, 1997 (1921); vergl. diese Ztschrft. **78**, 46 (1929); P. Beck, diese Ztschrft. **47**, 465 (1908); A. Chwála und H. Colle, Gazz. chim. ital. **40**, 551 (1911) u. diese Ztschrft. **50**, 209 (1911); J. Milbauer und B. Pivnička, diese Ztschrft. **53**, 345 (1914); A. V. Pamfilov, diese Ztschrft. **78**, 40 (1929); R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II, S. 386 (1916) u. a.

<sup>1)</sup> Nach dem Prinzip des Apparates von Th. Zerewitinoff, diese Ztschrft. **50**, 684 (1911).



vor sich ging (Abb. 11), der durch einen dickwandigen Gummischlauch mit einem Messgerät für das ausgeschiedene Gas verbunden war. Das Reaktionsgefäß besteht, wie aus Abb. 11 ersichtlich, aus zwei Teilen: einem Kolben und einem Reitmairschen Aufsatz, die ineinander eingeschliffen sind. Die Dimensionen sind aus der Abbildung ersichtlich. Das Gasmessgerät ist kalibriert, mit Quecksilber gefüllt und mit einem Dreiweghahn versehen. Die Messburette ist mit Wasser umgeben, dessen Temperatur während der Bestimmung gemessen wird.

Die am unteren Ende des Reaktionsgefäßes angebrachte kugelförmige Erweiterung ermöglicht ein müheloses Schütteln des Reaktionsgemisches zwecks völliger Auflösung der Mennige.

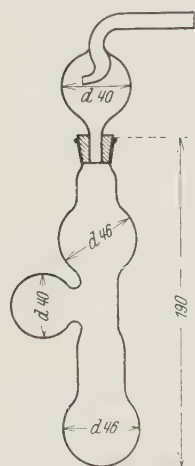


Abb. 11.

Die obere Kugel fungiert als Luftkühler. Der Reitmairsche Aufsatz dient zum Auffangen der kleinen Wasserteilchen, die in den oberen Teil des Apparates gelangen.

Der reine und trockene Apparat wurde auf Dichtigkeit geprüft, indem man Unter- und Überdruck in ihm erzeugte und sich von dem unveränderlichen Stand des Quecksilbers im Messgerät überzeigte. Dann brachte man 0,5–1 g Mennige in den Apparat und klemmte das Gerät in senkrechter Lage in ein Stativ. Nun wurden mit Hilfe eines kleinen Trichters 10 ccm Salpetersäure (D 1,15) in den Apparat gegeben. Danach wurde der Apparat in schräger Stellung befestigt; mit Hilfe eines gebogenen



Abb. 12.

Trichters (Abb. 12) wurden 15 ccm gesättigte Oxalsäurelösung in die seitwärts angebrachte kugelförmige Erweiterung des Apparates eingeführt. Das Gefäß wurde mit dem Reitmairaufsatz verschlossen und in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperatur die gleiche, wie die des mit dem Aufsatz verbundenen Messgerätes war.

Die Arbeit mit diesem Apparat geht folgendermaßen vor sich:

Nach Einstellung der Temperatur, wofür 7–8 Minuten ausreichen, wurde im Apparat Atmosphärendruck hergestellt und danach das Messrohr mit Quecksilber gefüllt.

Durch leichtes Drehen des Gerätes konnte der Inhalt der Seitenkugel in das eigentliche Gefäß gebracht werden. Dabei setzte eine energische Reaktion ein. Zu ihrem vollständigen Ablauf mussten wir den Inhalt des Apparates erwärmen, um eine völlige Auflösung zu erzielen. Nach beendeter Reaktion, sobald das Volumen des Gases sich nicht mehr vergrößerte, tauchten wir das Gefäß wieder in ein Wasserbad, bis zur Herstellung gleicher Temperaturen in allen Teilen der Apparatur.

Das Gasvolumen wurde bei gleichem Niveau der Quecksilbersäulen in den kommunizierenden Röhren des Messgerätes bestimmt.

Gleichzeitig mit der Bestimmung des Gasvolumens wurden Temperatur und Barometerstand festgestellt.

Das erhaltene Gasvolumen wurde auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet und danach der Prozentgehalt von  $\text{PbO}_2$  ermittelt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind aus Tab. 1 und 2 ersichtlich. Wie bereits erwähnt, setzten wir diese Versuche nicht fort, da die Ergebnisse nicht befriedigend waren.

Tabelle 1.

Mennige A.

| Analyse mit Lösungen, die nicht mit Kohlendioxyd gesättigt waren |                     |   |                     | Analyse mit Lösungen, die mit Kohlendioxyd gesättigt waren |   |                     |
|--|---------------------|---|---------------------|--|---|---------------------|
| Vers.-Nr.  | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{CO}_2$<br>bei 0° und<br>760 mm<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br>% | Gewicht<br><i>g</i>  | $\text{CO}_2$<br>bei 0° und<br>760 mm<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br>% |
| 1  | 0,5162              | 25,1  | 25,95               | 1,0530   | 54,00   | 27,37               |
| 2  | 0,6546              | 31,05   | 25,32               | 1,3056   | 63,91   | 26,13               |
| 3  | 0,6740              | 32,0  | 25,34               | 0,9130   | 45,93   | 26,85               |
| 4  | 1,4396              | 70,21   | 26,03               | 1,2590   | 65,27   | 27,66               |

Tabelle 2.

Mennige B.

Mennige C.

| Mit $\text{CO}_2$ gesättigte Lösungen |                     |   |                     |                     |   |                     |
|---------------------------------------|---------------------|---|---------------------|---------------------|---|---------------------|
| Vers.-Nr.                             | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{CO}_2$<br>bei 0° und<br>760 mm<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br>% | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{CO}_2$<br>bei 0° und<br>760 mm<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br>% |
| 1                                     | 1,3472              | 68,67   | 27,81               | 1,4486              | 72,26   | 26,62               |
| 2                                     | 1,0984              | 56,28   | 27,34               | 1,1360              | 57,53   | 26,41               |
| 3                                     | 1,4068              | 72,50   | 27,50               | 1,2112              | 60,82   | 25,80               |
| 4                                     | 1,4114              | 73,31   | 27,72               | 1,4148              | 71,66   | 27,03               |

Zur Erklärung der zu niedrigen Werte könnten folgende Fehlerquellen in Betracht kommen:

1. Ungenauigkeit in der experimentellen Durchführung.
2. Nicht vollständiges Reagieren.
3. Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser.

Die erste Möglichkeit wurde von uns völlig ausgeschaltet. Das Ende der Reaktion konnte am Verschwinden der Kohlensäurebläschen

und am Auflösen selbst von Spuren des Bleioxyds und -dioxyds festgestellt werden.

Um den Einfluss der Auflösung gewisser Mengen Kohlendioxyd im Reaktionsgemisch zu beseitigen, stellten wir mit Salpetersäure- und Oxalsäurelösungen Versuche an, die unter der bei den  $\text{PbO}_2$ -Bestimmungen benutzten Temperatur mit Kohlendioxyd gesättigt waren. Auf diese Weise ist es uns gelungen, den ermittelten Prozentgehalt von  $\text{PbO}_2$  zu steigern, jedoch entsprachen die Ergebnisse immer noch nicht den wahren Werten. Es musste daher angenommen werden, dass ein gewisser geringer Teil des vierwertigen Bleies als  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  durch Oxalsäure-Ionen gebunden wird und dass dadurch die unexakten, im Vergleich zu anderen Bestimmungsmethoden zu niedrigen Ergebnisse bewirkt wurden.

---

Nach diesen Versuchen nahmen wir Versuche mit salpetersauren Wasserstoffperoxydlösungen auf. Für unsere erste Lösung verbrauchten wir 0,1375 g KOH je *ccm* bei der Kontrolle des Säuregehaltes.  $\text{T}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,0097 \text{ g}$ .

Bei der Bereitung der Peroxydlösung für die weiteren Versuche gingen wir folgendermaßen vor: 250 *ccm* konz. Salpetersäure wurden bis auf 500 *ccm* mit destilliertem Wasser verdünnt. In einem anderen Gefäß wurden zu 300 *ccm* destillierten Wassers 200 *ccm* 5%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzugefügt. Beide Lösungen wurden zusammengegossen und reagierten wie die vorhergehende Lösung.

Diese Lösung wurde unmittelbar aus der Bombe mit gasförmigem Sauerstoff gesättigt unter Beibehaltung der für die Versuche notwendigen Temperatur. Dies geschah, um Fehlermöglichkeiten auszuschalten, die von der (geringen) Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser herrühren und das Ergebnis herunterdrücken konnten.

Der Apparat wurde dabei folgendermaßen gehandhabt. In den Reaktionskolben wurde eine abgewogene Menge von 2,5–3 g Mennige geschüttet. Der Apparat wurde dann in wagerechter Haltung ins Stativ geklemmt. In die Seitenkugel wurden mit Hilfe des gebogenen Trichters 25 *ccm* salpetersaurer Wasserstoffperoxydlösung eingeführt. Dann wurde der Apparat verschlossen und mit dem Dreiveghahn des Messgerätes verbunden. Nach Einstellung gleichmäßiger Temperatur und von Atmosphärendruck wurde der Inhalt der Seitenkugel durch leichtes Drehen des Apparates in die senkrechte Stellung in den Hauptkolben übergeführt. Durch Schütteln des Gemisches wurde vollkommene chemische Auflösung erreicht. Dabei drängte das ausgeschiedene Gas allmählich das Quecksilber aus der kalibrierten Bürette hinaus.

Während des Verlaufs der Reaktion erhielten wir durch Senkung des Niveaurohrs ständig Atmosphärendruck im Apparat. Nach Einstellung gleicher Temperatur in allen Teilen des Gerätes wurde das Volumen des ausgeschiedenen Gases abgelesen.

Eine Erwärmung war nicht notwendig, obwohl bei den Versuchen mit Bleisuperoxyd E und mit Mennige D ungelöste Teilchen zurückblieben. Da sie aber auch beim Erwärmen ungelöst blieben, waren sie als unlösliche Beimengungen zu betrachten, die das Analysenergebnis nicht beeinflussten.

Vor jeder Analyse mussten grobkörnige Teilchen sorgfältig gepulvert werden.

Zahlenmäßig sind die Analysen in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Die Berechnungen wurden nach der Formel:  $\% = \frac{V_{0-760}}{a} \cdot 1,0673$  vorgenommen.

Tabelle 3.  
Mennige A.

| Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br><i>ccm</i> | PbO <sub>2</sub><br><br>% | Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br><i>ccm</i> | PbO <sub>2</sub><br><br>% |
|---------------|---------------------|--|---------------------------|---------------|---------------------|--|---------------------------|
| 1             | 3,2614              | 86,90  | 28,37                     | 7             | 2,4340              | 64,17  | 28,14                     |
| 2             | 2,5922              | 69,70  | 28,70                     | 8             | 2,5992              | 68,70  | 28,21                     |
| 3             | 3,0092              | 79,96  | 28,36                     | 9             | 3,1078              | 83,34  | 28,62                     |
| 4             | 2,9312              | 77,64  | 28,27                     | 10            | 2,7192              | 72,10  | 28,30                     |
| 5             | 2,7150              | 73,00  | 28,70                     | 11            | 2,9038              | 77,50  | 28,47                     |
| 6             | 3,0350              | 81,07  | 28,51                     |               |                     |  |                           |

Tabelle 4.

Mennige B.

Mennige C.

| Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br><i>ccm</i> | PbO <sub>2</sub><br><br>% | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br><i>ccm</i> | PbO <sub>2</sub><br><br>% |
|---------------|---------------------|--|---------------------------|---------------------|--|---------------------------|
| 1             | 2,7232              | 74,15  | 29,06                     | 2,8770              | 78,26  | 29,03                     |
| 2             | 2,9000              | 78,61  | 28,93                     | 3,4350              | 92,10  | 28,62                     |
| 3             | 3,2222              | 87,58  | 29,01                     | 3,5909              | 95,94  | 28,51                     |
| 4             | 2,9250              | 80,54  | 29,39                     | 3,5672              | 95,46  | 28,56                     |
| 5             | 3,4018              | 93,51  | 29,34                     | 2,7914              | 75,17  | 28,74                     |
| 6             | 3,0076              | 81,70  | 28,99                     | 2,6356              | 70,85  | 28,69                     |
| 7             | 2,8034              | 76,46  | 29,11                     | 3,1288              | 83,72  | 28,56                     |



Tabelle 5.  
Mennige D.

| Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br>ccm | PbO <sub>2</sub><br>% | Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br>ccm | PbO <sub>2</sub><br>% |
|---------------|---------------------|---|-----------------------|---------------|---------------------|---|-----------------------|
| 1             | 3,4046              | 82,81   | 25,96                 | 5             | 3,1194              | 75,52   | 25,84                 |
| 2             | 3,0236              | 73,63   | 25,99                 | 6             | 2,9956              | 74,10   | 26,40                 |
| 3             | 3,2328              | 79,45   | 26,23                 | 7             | 2,8730              | 70,31   | 26,12                 |
| 4             | 2,9038              | 70,98   | 26,09                 | 8             | 2,9492              | 72,45   | 26,22                 |

Tabelle 6.  
Superoxyd E.

| Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br>ccm | PbO <sub>2</sub><br>% | Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br>ccm | PbO <sub>2</sub><br>% |
|---------------|---------------------|---|-----------------------|---------------|---------------------|---|-----------------------|
| 1             | 0,7642              | 64,52   | 90,11                 | 7             | 0,9034              | 75,97   | 89,75                 |
| 2             | 0,8262              | 69,25   | 89,46                 | 8             | 0,8472              | 70,90   | 89,32                 |
| 3             | 0,8970              | 76,07   | 90,51                 | 9             | 0,7998              | 67,04   | 89,47                 |
| 4             | 1,0014              | 84,46   | 90,04                 | 10            | 0,9190              | 77,38   | 89,86                 |
| 5             | 0,9038              | 76,18   | 89,96                 | 11            | 0,9200              | 77,27   | 89,60                 |
| 6             | 0,7932              | 66,80   | 89,88                 | 12            | 0,8536              | 72,00   | 89,92                 |

Tabelle 7.  
Superoxyd F.

| Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br>ccm | PbO <sub>2</sub><br>% | Vers.-<br>Nr. | Gewicht<br><i>g</i> | O <sub>2</sub><br>bei 0° und<br>760 mm<br>ccm | PbO <sub>2</sub><br>% |
|---------------|---------------------|---|-----------------------|---------------|---------------------|---|-----------------------|
| 1             | 0,9272              | 79,49   | 91,50                 | 6             | 0,9070              | 78,11   | 91,91                 |
| 2             | 0,9346              | 80,66   | 92,11                 | 7             | 0,8884              | 76,36   | 91,74                 |
| 3             | 0,8978              | 76,71   | 91,19                 | 8             | 0,9300              | 80,30   | 92,15                 |
| 4             | 0,9402              | 80,47   | 91,35                 | 9             | 0,9814              | 84,84   | 92,26                 |
| 5             | 0,9095              | 78,22   | 91,80                 | 10            | 0,8736              | 75,25   | 91,94                 |

In Tab. 8 (S. 187) sind Angaben über die Analyse unserer Proben nach der Methode des amerikanischen Standard-Büros<sup>1)</sup> (etwas abgeänderte jodometrische Methode nach Diehl-Topf) zusammengestellt.

Diese Bestimmung wurde folgendermaßen durchgeführt. Eine mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtete abgewogene Mennigeprobe wurde zu einer Paste verrieben, die frei von allen Klümpchen und Körnern war.

<sup>1)</sup> Circular of the Bureau of Standards N 30.

Dann wurde die Paste mit 30 g krystallisiertem Natriumacetat, 2,4 g Kaliumjodid, 10 ccm Wasser und 10 ccm 50%iger Essigsäure zusammengebracht. Das Gemisch wurde geschüttelt und mit einem Glasstab gemischt und gerieben, bis auch die letzten dunklen Teilchen nicht zersetzten Bleidioxyds verschwunden waren.

Nachdem völlige chemische Auflösung der  $\text{PbO}_2$ -Teilchen erreicht war, wurden 30 ccm Wasser hinzugegeben, in dem vorher bis zu 10 g krystallisiertes Natriumacetat gelöst worden waren. Das dabei ausgeschiedene neutrale Jod wurde mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert.

Tabelle 8.

Mennige A.

Mennige B.

| Vers.-<br>Nr.       | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -<br>Lösung<br>Verbrauch<br>$k = 0,9843$<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br><br>% | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -<br>Lösung<br>Verbrauch<br>$k = 0,9843$<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br><br>% |
|---------------------|---------------------|--|-------------------------|---------------------|--|-------------------------|
| 1                   | 0,9819              | 23,3   | 27,94                   | 1,2023              | 29,2   | 28,61                   |
| 2                   | 0,9171              | 21,7   | 27,86                   | 1,2363              | 30,1   | 28,67                   |
| 3                   | 1,0420              | 24,8   | 28,02                   | 0,9057              | 22,1   | 28,73                   |
| Mittelwert = 27,90% |                     |  |                         | Mittelwert = 28,67% |  |                         |

Mennige C.

Mennige D.

| Vers.-<br>Nr.       | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -<br>Lösung<br>Verbrauch<br>$k = 0,9843$<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br><br>% | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -<br>Lösung<br>Verbrauch<br>$k = 0,9843$<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br><br>% |
|---------------------|---------------------|--|-------------------------|---------------------|--|-------------------------|
| 1                   | 0,8395              | 20,0   | 28,05                   | 1,0886              | 23,4   | 25,31                   |
| 2                   | 1,0289              | 24,6   | 28,15                   | 1,1479              | 24,4   | 25,03                   |
| 3                   | 0,8983              | 21,25  | 27,85                   | 0,9571              | 20,55  | 25,28                   |
| Mittelwert = 28,02% |                     |  |                         | Mittelwert = 25,40% |  |                         |

Bleisuperoxyd E.

Bleisuperoxyd F.

| Vers.-<br>Nr.       | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -<br>Lösung<br>Verbrauch<br>$k = 0,9843$<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br><br>% | Gewicht<br><i>g</i> | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -<br>Lösung<br>Verbrauch<br>$k = 0,8943$<br><i>ccm</i> | $\text{PbO}_2$<br><br>% |
|---------------------|---------------------|--|-------------------------|---------------------|--|-------------------------|
| 1                   | 0,2549              | 19,2   | 88,68                   | 0,3034              | 23,4   | 90,80                   |
| 2                   | 0,2999              | 22,55  | 88,53                   | 0,3524              | 27,1   | 90,53                   |
| 3                   | 0,3211              | 24,05  | 88,18                   | 0,2722              | 20,9   | 90,41                   |
| Mittelwert = 88,46% |                     |  |                         | Mittelwert = 90,58% |  |                         |

### Schlussfolgerungen.

1. Die von uns ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Bleidioxys in Mennige und Bleisuperoxyd ist völlig befriedigend und kann den analytischen Laboratorien empfohlen werden, die sich mit der Analyse der genannten Produkte befassen.

2. Sie ist schneller ausführbar als jede andere Methode.

3. Die Genauigkeit der Bestimmung steht in nichts der der üblichen Bestimmungsmethoden nach. Zieht man in Betracht, dass unsere Werte etwas höher liegen als die mit Hilfe der Methode des amerikanischen Standard-Büros erzielten, so erklärt sich das leicht auf Grund des in der Literatur enthaltenen Hinweises darauf, dass die amerikanischen Werte etwas niedriger sind als der wirkliche Gehalt.

4. Die Bestimmungen nach unserer Methode können von wenig geschultem technischen Personal durchgeführt werden.

5. Die Methode erfordert keine kostspieligen Reagenzien.

6. Diese Bestimmungsmethodik kann auf eine Reihe anderer Produkte ausgedehnt werden.

Die Arbeiten in dieser Richtung werden fortgesetzt.

*Moskau, den 15. Februar 1933.*

## Zur Frage der polarimetrischen Bestimmung des Nicotins im Tabak und Tabakrauch<sup>1)</sup>.

Von

Ernst Toole (Griechenland).

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Debrecen (Ungarn).  
Direktor: Prof. J. Bodnár.

[Eingegangen am 10. April 1933.]

Nach den Ergebnissen von M. Popovici<sup>2)</sup>, J. v. Degrazia<sup>3)</sup> und W. König<sup>4)</sup> ist die polarimetrische Bestimmung des Nicotins hinreichend genau, um neben den anderen quantitativen Verfahren angewendet zu werden. Neuerdings haben B. Pfyl und Ottilie Schmitt<sup>5)</sup> Bedenken

<sup>1)</sup> Die in dieser Mitteilung veröffentlichten Untersuchungen wurden im Jahre 1931 durchgeführt.

<sup>2)</sup> Ztschrft. f. physiol. Chem. **13**, 445 (1889); Chem. Ztg. **13**, 1030 (1889); vergl. diese Ztschrft. **29**, 210 (1890).

<sup>3)</sup> Fachliche Mitt. d. österr. Tabakregie Heft 3, 87 (1910); Heft 4, 149 (1914); vergl. diese Ztschrft. **55**, 89 (1916).

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. **35**, 521 (1911); vergl. diese Ztschrft. **55**, 120 (1916).

<sup>5)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **54**, 60 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928).

gegen diese Methode erhoben, mit der Begründung, dass dieselbe bei durch Hitze entnicotinierten Tabaken wegen der Racemisierung des Nicotins zu Fehlern führen könnte. Sie begnügen sich allerdings in ihrer Arbeit auf den Hinweis, dass es A. Pictet und A. Rotschy<sup>1)</sup> gelungen ist, durch Hitze Nicotin vollständig zu racemisieren. Obgleich man die Racemisierungsversuche obiger Autoren, sowohl was Höhe und Dauer des Erhitzens anbetrifft, sowie auch in bezug auf die Konzentration der Nicotininlösung nicht direkt mit dem technischen Verfahren der Hitze-entnicotinisierung von Tabaken vergleichen kann, schien die Fragestellung interessant genug<sup>2)</sup>, um eingehender geprüft zu werden.

Da die polarimetrischen Messungen unter den nachfolgend geschilderten Bedingungen mit einem absoluten Fehler von im Mittel  $\pm 2\text{ mg}$  Nicotin behaftet sind, habe ich meistens mit Nicotinmengen gearbeitet, welche zwischen 30 und 100 *mg* lagen, sodass der relative Fehler der polarimetrischen Messung  $\pm 6.6$  bis 2% vom Nicotiningehalt betragen konnte. Es wäre auf diese Weise möglich gewesen, schon eine 10%ige Racemisierung des Nicotins sicher festzustellen.

Bei den untersuchten entnicotinierten Tabakprodukten, welche durch einstündiges Erhitzen von Tabak auf 160° C gewonnen werden, konnte in keinem Fall eine Racemisierung festgestellt werden. Dieses Verfahren stellt aber ungefähr das Maximum dessen dar, was man mittleren und schlechten Tabaken zumuten kann, ohne ihre Qualität allzustark zu beeinträchtigen; immerhin genügt schon dieser Eingriff, um den Tabak viel dunkler zu färben und sein Aroma zu verschlechtern. Es ist deshalb kaum wahrscheinlich, dass bei anderen Verfahren ähnlicher Art eine sehr viel längere, bzw. höhere Erhitzung des Tabaks üblich ist, weil sie die Qualität desselben dermaßen beeinträchtigen würde, dass diese schlechteren und zugleich teureren Produkte kaum mehr verkäuflich wären. Aus allen angeführten Tatsachen und so lange nicht der positive Beweis der Racemisierung des Nicotins in durch Hitze entnicotinierten Tabaken erbracht ist, besteht kein Grund, an der Brauchbarkeit der polarimetrischen Bestimmung des Nicotins zu zweifeln.

An die obigen Versuche anschliessend wurden polarimetrische Bestimmungen von Nicotin in einigen Tabaken, bzw. in dem Rauch derselben Tabake ausgeführt. Es geschah dies in der Meinung, dass im Tabakrauchnicotin, als erstes Anzeichen der Veränderung des Nicotins durch die höhere Temperatur, womöglich eine Teilracemisierung nach-

---

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **24**, 691 (1900); Chemisches Repertorium [Supplement zur Chem. Ztg. **24**, 309 (1900)].

<sup>2)</sup> Die linksdrehende Form des Nicotins ist zwei- bis dreimal stärker toxisch als die rechtsdrehende [P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 784 (1928)].



weisbar wäre. Aber auch hier konnte in keinem Fall eine Nicotin-racemisierung festgestellt werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Befunde von K. B. Lehmann<sup>1)</sup>, welche er in seinen Arbeiten angibt, dass er stets gute Übereinstimmung zwischen polarimetrisch und titrimetrisch ermittelten Nicotinmengen im Tabakrauch gefunden hat. Lehmann führt diese Feststellung zu dem Schluss, dass neben Nicotin keine andere Base nach seinem Verfahren mitbestimmt wird. Nachdem wir durch die Arbeiten von Pfyl und Schmitt<sup>2)</sup> wissen, dass bei der Fällung des Nicotins als Dipikrat die anderen in Betracht kommenden flüchtigen Basen des Tabaks nicht störend wirken, und da ich diese in einigen Punkten abgeänderte Methode bei meinen Versuchen anwendete, so führt uns obiges Ergebnis notgedrungen zu dem Schluss, dass das Nicotin beim Rauchprozess nicht einmal teilweise racemisiert wird.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen Königs<sup>3)</sup> wurde bei den Konzentrationen in der Tabelle I vollständige Proportionalität (innerhalb der Fehlergrenzen) zwischen Drehung und Nicotingehalt festgestellt. Um aus den abgelesenen Drehungen direkt die Nicotinmenge zu erhalten, habe ich eine Eichkurve aufgenommen für das 2 *dm*-Rohr und D<sub>16–17°</sub> C. Zu den Messungen wurde l-Nicotin purissimum Merck benutzt.

Tabelle I.

| Toluol<br><i>ccm</i> | Nicotin<br><i>mg</i> | Abgelesene Werte bei den<br>einzelnen Messungen |      |      |      |      |      |  | Mittlere<br>Drehung |
|----------------------|----------------------|---|------|------|------|------|------|--|---------------------|
| 20                   | 200                  | 3,45  | 3,45 | 3,40 | 3,40 | 3,50 | 3,45 |  | $3,44^0 \pm 0,04^0$ |
| 20                   | 133,33               | 2,30  | 2,35 | 2,40 | 2,35 | 2,35 | 2,35 |  | $2,35^0 \pm 0,03^0$ |
| 20                   | 100                  | 1,75  | 1,70 | 1,75 | 1,80 | 1,75 | 1,80 |  | $1,76^0 \pm 0,04^0$ |
| 20                   | 66,66                | 1,15  | 1,12 | 1,10 | 1,17 | 1,10 | 1,10 |  | $1,12^0 \pm 0,03^0$ |
| 20                   | 33,33                | 0,50  | 0,58 | 0,54 | 0,60 | 0,60 | 0,52 |  | $0,50^0 \pm 0,04^0$ |

Bei der Bestimmung des Nicotingehalts des Tabaks nach dem Verfahren von Pfyl und Schmitt wurde das aus dem Destillat des Tabaks mit Pikrinsäure ausgefällte Nicotindipikrat über Asbest filtriert<sup>4)</sup>, etwas gewaschen, mit möglichst wenig Wasser in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben gespült und mit 0,1 n-NaOH-Lösung (Phenolphthalein) titriert. Nach Erreichung des Umschlags wurden 10 *ccm* Toluol zugefügt, dann wurde umgeschüttelt und weiter titriert. Die dem neuerlichen Umschlag

1) Arch. f. Hygiene 68, 321 (1908).

2) a. a. O.

3) a. a. O.

4) Der Erlenmeyerkolben, in dem das Dipikrat gefällt wird, sowie der Trichter, durch welchen es filtriert wird, müssen durch Schwefelsäure-Chromsäurelösung von Fettspuren befreit sein, damit ein Haftenbleiben des Dipikrats an den Wandungen unterbleibt.

entsprechenden *ccm* 0.1 n-NaOH-Lösung sind nach Abzug einer Korrektur für die Kohlensäure des benutzten Wassers (Blindtitrierung) als Pikratlauge in den Versuchen angeführt. Das ganze Gemisch des Erlenmeyerkolbens führte man nun in einen 12 *cm* langen und 3 *cm* breiten Schütteltrichter über, schüttelte  $\frac{1}{2}$  Minute um, liess etwas stehen, zerstörte durch gelinde Bewegungen und mit Hilfe eines feinen Glasstabs die Emulsionen und liess die wässrige Lösung ab. Die toluolische Nicotinlösung giesst man in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben und stöpselt zu. Man gibt zu der wässrigen Lösung nun 0.2 *ccm* 0.1 n-NaOH-Lösung, setzt wieder 10 *ccm* Toluol zu, schüttelt  $1\frac{1}{2}$  Minuten und vereinigt diese toluolische Nicotinlösung mit der ersten (Lösung I). Man wiederholt nun auf ähnliche Weise die Ausschüttelung mit  $2 \times 10$  *ccm* Toluol<sup>1)</sup>, wobei aber 4—5 Minuten und dann 13 Minuten geschüttelt wird, vereinigt beide Lösungen in einem anderen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben und stöpselt zu (Lösung II). Beide Lösungen filtriert man durch trockene, quantitative, mit Uhrgläsern zugedeckte Filter in 100 *ccm*-Erlenmeyer-Schliffkolben und polarimetriert in zugestöpseltem 2 *dm*-Rohr bei  $D_{16-17^\circ C}$  (6 Einstellungen je Versuch). Von den polarimetrierten Lösungen pipettiert man dann je  $2 \times 5$  *ccm* gesondert in 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben, versetzt mit je 20 *ccm* Wasser, einem Tropfen Methylrot und so viel *ccm* 0.01 n-HCl-Lösung, dass ungefähr ein Überschuss von 5 *ccm* von letzterer vorhanden ist, verschliesst mit einem Gummistopfen, schüttelt 1 Minute gründlich, kocht das Toluol weg und titriert den Überschuss der Säure mit 0.01 n-NaOH-Lösung zurück. Als Kontrollversuch wurden 5 *ccm* der letzten Eichlösung (entsprechend 8.33 *mg* Nicotin) auf diese Weise titriert. Es wurden 5.16 *ccm* 0.01 n-HCl-Lösung verbraucht (entsprechend 8.36 *mg* Nicotin).

A. W. Koperina<sup>2)</sup> sowie L. Nagy und L. Barta<sup>3)</sup> haben nachgewiesen, dass das zur Bestimmung des Nicotiningehaltes des Tabakrauches dienende und vielfach angewendete Verfahren von Pfyl und Schmitt verschiedene Fehlerquellen aufweist. Auf Grund dessen habe ich bei der Untersuchung des Tabakrauches das Verfahren von Pfyl und Schmitt mit einigen Abänderungen angewendet. In die erste Absorptionsflasche wurden statt 30 *ccm* Chloroform und 30 *ccm* 0.1 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung 30 bis 50 *ccm* 96%iger Alkohol und 2—4 *ccm* 10%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gegeben (für 5—10 *g* Tabak). Es wurde die Zigarette, bzw. Zigarre kontinuierlich

<sup>1)</sup> Die Ausschüttelung von 20 *ccm* wässriger Lösung mit  $4 \times 10$  *ccm* Toluol hat sich als notwendig erwiesen, um eine praktisch quantitative Überführung des Nicotins ins Toluol zu ermöglichen. Bei 10 *ccm* wässriger Lösung genügen schon  $2 \times 10$  *ccm* Toluol.

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschrift. **219**, 258 (1930); vergl. diese Ztschrift. **90**, 142 (1932).

<sup>3)</sup> Magyar Dohányujság (ungarisch) Nr. 8 (1931); L. Nagy, Biochem. Ztschrift. **249**, 404 (1932).

und bis auf den letzten Rest verrauchte unter möglichster Konstanthaltung der Brenndauer. Pfyl und Schmitt bestimmen den Nicotingehalt nur des Innenrauches (Hauptstrom). Es darf aber auf keinen Fall der Aussenrauch (Nebenstrom) vernachlässigt werden, wenn man Wert darauf legt, möglichst alles Rauchnicotin zu bestimmen; obgleich die Menge des Aussenrauches nicht gross erscheint im Vergleich zum Innenrauch, kann er leicht je nach Brenndauer 10—50% des Gesamtrauchnicotins enthalten [K. B. Lehmann<sup>1)</sup>, L. Barta und E. Toole<sup>2)</sup>]. Das Nicotin im Aussenrauch wurde auf die geschilderte Weise mit der Einrichtung bei der Mikromethode von L. Barta und E. Toole<sup>3)</sup> bestimmt. Es muss eine möglichst vollständige Absorption des Rauchnicotins in der Waschflasche erreicht werden (die Prüfung mit Silicowolframsäure in der letzten Vorlage muss negativ ausfallen), insbesondere gilt dies für den Nebenstrom, bei welchem durch die grosse Verdünnung und die grössere Strömungsgeschwindigkeit die Nicotinabsorption erschwert ist. Nach Beendigung des Versuchs wurden Waschflaschen, Verbindungen, Hülzen usw. gründlich mit schwach angesäuertem, heissen Alkohol ausgespült; die Waschflüssigkeit wurde mit den ersten Absorptionsflüssigkeiten vereinigt, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt (5fache der Alkoholmenge) und durch trockene Filter und Trichter von der Hauptmenge der Teerprodukte abfiltriert. Aus dieser Lösung entnahm man einen aliquoten Teil (entsprechend ungefähr 50—100 mg Nicotin), trieb zuerst in saurer Lösung Alkohol und ätherische Öle mit Wasserdampf über (200 ccm) unter gleichzeitigem Einengen des Volumens auf ungefähr die Hälfte bis ein Drittel des ursprünglichen, dann neutralisierte man mit Natronlauge gegen Lackmus, setzte hinreichend MgO und NaCl zu, destillierte im Wasserdampfstrom 150—200 ccm in vorgelegte 0,1 n-HCl-Lösung (die Destillation darf erst abgebrochen werden, wenn eine Probe mit Silicowolframsäure keine Trübung mehr gibt) und neutralisierte mit 0,1 n-NaOH-Lösung. Dann versetzte man mit  $\frac{1}{3}$  des Destillats an gesättigter Pikrinsäurelösung und liess über Nacht stehen. Weiterhin gestaltete sich der Arbeitsgang wie oben bei der Bestimmung des Nicotins im Tabak angegeben ist. Zu diesem vielleicht umständlicher scheinenden Arbeitsgang bin ich durch folgende Beobachtungen veranlasst worden. Fällt man das Nicotin direkt mit Pikrinsäure aus der Tabakrauchlösung, wie Pfyl und Schmitt angeben, so sind die Ergebnisse oft unbefriedigend. Die Krystallisation des Nicotindipikrats wird durch ölige und harzige oberflächenaktive Bestandteile sehr hintangehalten, ja bei kleinen Nicotinmengen kann es vorkommen, dass überhaupt nichts ausfällt. Das Nicotindipikrat krystallisiert unter diesen

---

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Ztschrift. f. angew. Chem. **45**, 671 (1932).

<sup>3)</sup> a. a. O.

Umständen, wenn die Verunreinigungen gering sind, in makroskopisch sandförmig aussehenden Kugelformen, welche im Mikroskop als Drusen feiner Nadelchen erscheinen. Wenn die Verunreinigungen grösser sind, kommt es sehr oft zu kolloiden Trübungen, welche nicht klar filtriert werden können. Unter solchen Umständen ist nicht einmal durch 12stündiges Stehenlassen das quantitative Ausfällen des Nicotindipikrats gewährleistet, wogegen bei reiner Nicotininlösung je nach Konzentration  $\frac{1}{2}$ - bis 2stündiges Stehenlassen genügt. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle II (S. 193, 194) zusammengestellt, aus welcher zu ersehen ist, dass das auf polarimetrischem Weg im entnicotinierten Tabak und Tabakrauch bestimmte Nicotin innerhalb der Fehlergrenzen mit dem auf andere Weise ermittelten übereinstimmt. Dieses Ergebnis spricht gegen eine Nicotinracemisierung beim Entnicotinierungs- und Rauchprozess des Tabaks.

Tabelle II.

| Nr.            | Untersuchtes<br>Tabakprodukt        | Reingewicht<br>des Tabaks<br><i>g</i> | Pikratmenge<br>0,1 n-NaOH-<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Drehung <sup>1)</sup>                  |  | Titration von 5 <i>ccm</i><br>der toluolischen<br>Nicotin-Lösung<br>mit 0,01 n-HCl-<br>Lösung<br><i>ccm</i> |                        |
|----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|---|------------------------|
|                |                                     |                                       |  | I                                      | II                                     | I   | II                     |
|                |                                     |                                       |  |  |  |   |                        |
| 1              | Drama-Zigarette<br>(entnicotiniert) | 6,0                                   | 8,74   | 1,09 <sup>0</sup><br>( $\pm 0,026^0$ ) | 0,10 <sup>0</sup><br>( $\pm 0,027^0$ ) | 10,07<br>( $\pm 0,07$ )   | 0,79<br>( $\pm 0,02$ ) |
|                | Nicotin im Tabak<br><i>mg</i>       | —                                     | 70,7   | 69,1                                   | ( $\pm 1,8$ )                          | 70,35   | ( $\pm 0,53$ )         |
| 2              | Operas-Zigarre<br>(entnicotiniert)  | 3,0                                   | 3,72   | 0,51 <sup>0</sup><br>( $\pm 0,023^0$ ) | 0,03 <sup>0</sup><br>( $\pm 0,028^0$ ) | 4,60<br>( $\pm 0,02$ )  | 3,30<br>( $\pm 0,05$ ) |
|                | Nicotin im Tabak<br><i>mg</i>       | —                                     | 30,2   | 31,0                                   | ( $\pm 1,9$ )                          | 31,7  | ( $\pm 0,30$ )         |
| 3 <sub>1</sub> | Király-Zigarette                    | 5,6                                   | 10,52  | 1,36 <sup>0</sup><br>( $\pm 0,039^0$ ) | 0,16 <sup>0</sup><br>( $\pm 0,035^0$ ) | 12,03<br>( $\pm 0,02$ )   | 1,22<br>( $\pm 0,02$ ) |
|                | Nicotin im Tabak<br><i>mg</i>       | —                                     | 85,2   | 87,0                                   | ( $\pm 2,6$ )                          | 85,9  | ( $\pm 0,26$ )         |

<sup>1)</sup> Die gesamte Flüssigkeitsmenge, aus welcher das Nicotin mit  $2 \times 10$  *ccm* Toluol (Lösung I) und wieder  $2 \times 10$  *ccm* Toluol (Lösung II) ausgeschüttelt wurde, betrug bei Nr. 1, 3<sub>1</sub>, 4<sub>1</sub> und 4<sub>2</sub> 20 *ccm*, bei Nr. 2 15 *ccm*, bei Nr. 3<sub>2</sub>b, 10 *ccm* [bei Nr. 3<sub>2</sub>a siehe unten]<sup>2)</sup>.



| Nr.            | Untersuchtes<br>Tabakprodukt                        | Reingewicht<br>des Tabaks<br><i>g</i> | Pikratlänge<br>0,1 n-NaOH-<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Drehung <sup>1)</sup>                        |  |                    | Titration von 5 <i>ccm</i><br>der toluolischen<br>Nicotin-Lösung<br>mit 0,04 n-HCl-<br>Lösung<br><i>ccm</i> |                  |      |
|----------------|---|---------------------------------------|--|--|--|--------------------|---|------------------|------|
|                |   |                                       |  | I  | II   |                    | I   | II               | III  |
| 3 <sub>2</sub> | Király-Zigarette a)                                 | 8,3                                   | 13,12  | 1,42 <sup>0</sup>                            | 0,255 <sup>0</sup>                           | 0,095 <sup>0</sup> | 13,00   | 1,98             | 0,61 |
|                | b)  |                                       | 1,17   | 0,18 <sup>0</sup><br>(± 0,030 <sup>0</sup> ) |  |                    | 1,42<br>(± 0,02)  |                  |      |
|                | a) Nicotin im<br>Innenrauch <sup>2)</sup> <i>mg</i> | —                                     | 106,4  | 101,4  | (± 3,0)                                      |                    | 101,68  | (± 0,37)         |      |
|                | b) Nicotin im<br>Aussenrauch <i>mg</i>              | —                                     | 9,5  | 10,2   | (± 1,7)                                      |                    | 9,27  | (± 0,28)         |      |
| 4 <sub>1</sub> | Cuba Portorico-<br>Zigarre                          | 3,9                                   | 5,45   | 0,71 <sup>0</sup><br>(± 0,022 <sup>0</sup> ) | 0,06 <sup>0</sup><br>(± 0,020 <sup>0</sup> ) |                    | 5,97<br>(± 0,03)  | 0,61<br>(± 0,02) |      |
|                | Nicotin im Tabak<br><i>mg</i>                       | —                                     | 44,1   | 44,0   | (± 1,4)                                      |                    | 42,65   | (± 0,28)         |      |
| 4 <sub>2</sub> | Cuba Portorico-<br>Zigarre                          | 5,7                                   | 7,86   | 0,96 <sup>0</sup><br>(± 0,023 <sup>0</sup> ) | 0,15 <sup>0</sup><br>(± 0,025 <sup>0</sup> ) |                    | 8,57<br>(± 0,04)  | 1,08<br>(± 0,02) |      |
|                | Nicotin im<br>Innenrauch <sup>3)</sup> <i>mg</i>    | —                                     | 63,7   | 62,7   | (± 1,7)                                      |                    | 62,55   | (± 0,30)         |      |

### Zusammenfassung.

In durch Erhitzen auf 160° C entnicotinierten Tabakprodukten, sowie im Tabakrauch konnte eine Racemisierung des Nicotins nicht festgestellt werden. Demnach lässt sich das Nicotin in durch Erhitzen entnicotinierten Tabakprodukten, sowie auch im Tabakrauch polarimetrisch bestimmen.

<sup>1)</sup> Die gesamte Flüssigkeitsmenge, aus welcher das Nicotin mit 2 × 10 *ccm* Toluol (Lösung I) und wieder 2 × 10 *ccm* Toluol (Lösung II) ausgeschüttelt wurde, betrug bei Nr. 1, 3<sub>1</sub>, 4<sub>1</sub> und 4<sub>2</sub> 20 *ccm*, bei Nr. 2 15 *ccm*, bei Nr. 3<sub>2</sub>b, 10 *ccm* [bei Nr. 3<sub>2</sub>a siehe unten] <sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Die gesamte Flüssigkeitsmenge, aus welcher das Nicotin des Innenrauchs mit 2 × 10 *ccm* Toluol (Lösung I) und wieder 2 × 10 *ccm* Toluol (Lösung II) und nochmals 2 × 10 *ccm* Toluol (Lösung III) ausgeschüttelt wurde, betrug 35 *ccm*. Infolge der grossen Flüssigkeitsmenge, aus welcher das Nicotin ausgeschüttelt wurde, scheint trotz dreimaligen Ausschüttelns nicht alles Nicotin in die toluolische Lösung gegangen zu sein.

<sup>3)</sup> Es entstand keine sichtbare Menge an Aussenrauch, sodass von einer gesonderten Bestimmung desselben abgesehen worden ist.

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Fresenius. H. Brückner.

**Literatur.** W. Böttger, *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*. Erster Teil: Spektroskopische und radio-metrische Analyse. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1933. Preis geb. RM. 36.—.

Das Erscheinen eines besonderen Buches über die physikalischen Methoden der analytischen Chemie ist warm zu begrüßen. Der vorliegende Band bringt auf rund 180 Seiten eine Darstellung der modernen chemischen Spektralanalyse von G. Scheibe, weiter eine etwa gleich umfangreiche Darstellung der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen von H. Mark und schliesslich eine kurze Beschreibung der radiometrischen Methoden von R. Ehrenberg, in der insbesondere die Verwendung der radioaktiven Isotopen als Indikatoren beschrieben wird. Jeder einzelne Abschnitt enthält, wie bei der besonderen Sachkenntnis der betreffenden Verfasser nicht anders zu erwarten war, vieles Neue und gerade für den Analytiker bisher schwer Greifbare. Hierdurch wird es ihm wesentlich erleichtert werden, die neuen Methoden, die eine so wichtige Bereicherung der analytischen Arbeitsmöglichkeiten bieten, praktisch zu benutzen und sich die zur Ausführung unerlässlichen theoretischen Kenntnisse anzueignen.

A. Eucken und M. Jakob, *Der Chemie-Ingenieur*. Band II. *Physikalische Kontrolle und Regulierung des Betriebes*. 4. Teil. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis geb. RM. 38.—.

Der „Chemie-Ingenieur“ will ein Handbuch sein, aus dem namentlich die in der chemischen Industrie tätigen Fachgenossen rasch und zuverlässig die für sie in Betracht kommenden physikalischen Arbeitsmethoden in moderner Form entnehmen können.

Der hier zur Besprechung vorliegende 4. Teil des zweiten Bandes behandelt speziell analytische Fragen. Der Stoff ist gegliedert in je ein Kapitel über mechanische Methoden, thermische Methoden, optische Methoden, Messung elektrischer Konstanten, magnetische Methoden und physikalische Analysenverfahren mit Zuhilfenahme chemischer Reaktionen. Die Bearbeitung stammt durchweg von P. Gmelin, den bei den einzelnen Kapiteln verschiedene besonders sachkundige Mitarbeiter unterstützt haben. Die obige kurze Angabe der Kapitelüberschriften gibt durchaus keine Vorstellung von der Reichhaltigkeit des Inhaltes und namentlich nicht davon, wie sehr viel wirklich Neues, an anderer Stelle nicht zu Findendes, das Buch enthält. Wir weisen z. B. besonders hin auf die Angaben über Gasanalyse nach neuen

Methoden auf Grund von Messungen der Schallgeschwindigkeit, der Zähigkeit, des Fernleitvermögens, des Absorptionsvermögens für bestimmte Strahlungen usw. Die Abschnitte über Spektralanalyse, die sich ebenfalls im Kapitel über optische Methoden finden, sind verhältnismäßig kurz und stellen mehr eine Art Einführung dar. Allen Teilen des Buches merkt man an, dass sie aus praktischer Erfahrung heraus für den Praktiker geschrieben sind.

K. Freudenberg, Stereochemie. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, Grundlagen und Probleme. 7. und 8. Lieferung. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933. Preis geh. je RM. 18.—.

Die weiteren Lieferungen der Freudenbergschen Stereochemie<sup>1)</sup> enthalten als Hauptabschnitt ein von J. Meisenheimer und W. Theilacker bearbeitetes Kapitel über die Stereochemie des Stickstoffs, an das sich weiter eine Darstellung der Stereochemie der vierten Gruppe (ausser Kohlenstoff) und der sechsten Gruppe von K. Ziegler anschliesst. Hierauf folgt dann ein in der 8. Lieferung allerdings noch nicht zum Abschluss kommendes Kapitel über Komplexverbindungen von Paul Pfeiffer. Auch diese neuen Abschnitte zeigen wieder, dass uns diese Darstellung der Stereochemie einen vorzüglichen Überblick über die neueren Fortschritte unserer Wissenschaft bietet. Mit der 9. Lieferung wird das Werk zum Abschluss gelangen.

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Erste und zweite Auflage, IV. Band, 12. Lieferung. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1933. Preis geh. RM. 26.—

Die vorliegende Lieferung bringt den IV. Band des grossen Jellinekschen Werkes<sup>2)</sup> zum Abschluss. Es werden zunächst die Mischkrystalle behandelt, alsdann wird auf rund 220 Seiten eine Einführung in die Phasenlehre gegeben. Dabei ist es dem Verfasser bemerkenswert gut gelungen, die Grundlagen klar herauszuarbeiten, sodass der Leser in den Stand gesetzt wird, auch kompliziertere Darstellungen der Literatur ohne allzuviel Zeitverlust zu verstehen. Gleichzeitig vermeidet Jellinek die Gefahr, den Leser durch allzuviel Material gleich im Anfang abzuschrecken.

E. Jantzen, Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen. Dechema-Monographie Nr. 48, Band 5. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1932. Preis RM. 10.—

Diese Darstellung ist aus den eigenen Arbeiten des Verfassers über die Trennung der Bestandteile des Steinkohlenteers hervorgegangen, und ursprünglich als Habilitationsarbeit geschrieben. Neben Angaben über die Theorie der fraktionierten Destillation enthält sie wertvolle Beschreibungen der im Laboratorium und auch in der Technik verwendbaren Apparate mit sehr zahlreichen eigenen Versuchsergebnissen.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 89, 202 (1932), 91, 351 (1933). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 90, 38 (1932).

Für den mit ähnlichen Arbeiten Beschäftigten enthält das kleine Buch eine Fülle wertvoller Hinweise.

A. Luszczak und E. Hammer, Thymol, Benzol, Toluol in Gebrauchsgegenständen und Luft. Ihre spektrographische Bestimmung. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1933. Preis geh. RM. 4.50.

Die aus dem hygienischen Institut in Wien hervorgegangene Arbeit enthält Angaben über die Bestimmung von Thymol, Benzol und Toluol mit Hilfe ihrer Absorptionsspektren. Neben einer Darstellung der theoretischen Grundlagen werden genaue Arbeitsvorschriften und praktische Beispiele gegeben. Es zeigt sich, dass die angewendeten Methoden zum Nachweis auch sehr kleiner Mengen der genannten Stoffe besonders brauchbar sind.

L. Heilmeyer, Medizinische Spektrophotometrie. Ausgewählte Methoden und neuere Untersuchungsergebnisse an Körperfarbstoffen und Körperflüssigkeiten. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1933. Preis geb. RM. 19.50.

Für die Untersuchung der Körperflüssigkeiten spielt die Absorptionsspektroskopie seit langer Zeit eine besonders wichtige Rolle. Die vorliegende Anleitung zur Ausführung entsprechender Untersuchungen ist mit ständiger Rücksichtnahme auf die Bedürfnisse der Klinik geschrieben. Es wird dementsprechend, abgesehen von eingehenden, rein theoretischen Erörterungen und nach einer ganz kurzen Einleitung sofort mit der Beschreibung der Apparate begonnen. Den Hauptteil des Buches nehmen dann Arbeitsvorschriften und praktische Beispiele für die Untersuchung der einzelnen Flüssigkeiten, insbesondere des Blutes und des Harnes ein. Dabei werden überall auch neuere Verfahren, so z. B. die lichtelektrischen photometrischen Methoden und das Stufenphotometer ausreichend berücksichtigt.

L. Lichtwitz, R. E. Liesegang, K. Spiro, Medizinische Kolloidchemie. 1. Lieferung. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932. Preis geb. RM. 7.30.

Mit der vorliegenden Lieferung beginnt das Erscheinen eines auch über den Kreis der Mediziner hinaus bedeutsamen Buches über die Kolloidlehre. Jede Berührung mit biologischen Problemen zeigt aufs neue die grundlegende Bedeutung der Kolloidchemie für alle Lebensvorgänge. Nicht selten macht man aber in Gesprächen oder gar bei der Durchsicht von Reklamen die Erfahrung, dass klare Vorstellungen über die Grundlagen der Kolloidchemie vielfach fehlen. Aus diesem Grunde ist das Erscheinen des vorliegenden Werkes besonders zu begrüßen. Es wird in folgende Abschnitte zerfallen: Allgemeine Kolloidlehre in Beziehung zur Biologie und Pathologie - Medizin - Untersuchungsmethoden - Schlussworte.

H. Cauer, Das Jod der Luft, sein chemisches Verhalten und seine bioklimatische Bedeutung. Verlagsbuchhandlung von Richard Schoetz, Berlin 1933. Preis geh. RM. 5.20.



Die zunehmende Erkenntnis von der besonderen biologischen Bedeutung des Jodes und mancherlei noch immer nicht entgültig entschiedene Fragen über seinen Einfluss auf verschiedene Krankheiten haben dazu geführt, zunächst einmal die Vorfrage nach dem Vorkommen des Jodes zu entscheiden. Insbesondere wichtig ist dabei, neben dem Vorkommen im Wasser, das Vorkommen in der Luft, namentlich auch in der Luft in der Nähe von Salinen, in der sich durchweg ein abnorm hoher Jodgehalt findet. H. Cauer hat sich seit Jahren dieser Frage zugewendet und bringt hier eine Zusammenstellung seiner Ergebnisse. Die Untersuchungsmethodik ist im wesentlichen dieselbe wie sie bereits von Th. v. Fellenberg angewendet wurde.

R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns und K. Schaum, Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Zweite Auflage. Zweiter Band. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1933. Preis geb. RM. 61.—

Der zweite Band des Handwörterbuchs der Naturwissenschaften<sup>1)</sup> enthält die Artikel Blütenpflanzen bis Drüsen, und bringt wiederum eine sehr grosse Anzahl wertvoller und aufschlussreicher Aufsätze. In dem Abschnitt chemische Analyse hat W. Böttger die anorganische und physikalisch-chemische Analyse in bei aller Kürze doch bis in die theoretischen Grundlagen vordringender Darstellung bearbeitet, sodass auch der Analytiker selbst diese Abschnitte sicher gern und mit Gewinn lesen wird. Die organische Analyse ist von H. Raudnitz bearbeitet, die Gasanalyse von G. Jander und K. F. Jahr, die Mikroanalyse von F. Emich. Ausserdem findet sich noch ein Artikel über chemische Arbeitsmethoden von A. Thiel und G. Wittig und einer über chemische Bindungskräfte von W. Kossel, weiter solche über chemische Einheiten von G. Drucker, chemische Elemente von H. Brintzinger, chemische Energie von H. Ulich, chemische Kinetik von M. Trautz, Laboratoriumsapparate und chemische präparative Arbeiten von A. Thiel und G. Wittig, chemische Theorien von P. Walden, chemische Verbindungen und ihre Formeln von H. Reinboldt, chemische Verwandtschaft von R. Kremann, chemische Vorgänge von P. Walden, chemisches Gleichgewicht von H. v. Halban. Im ganzen nehmen diese speziell chemische Fragen behandelnden Kapitel über 300 Seiten ein, ausserdem enthält der Band aber auch noch zahlreiche andere chemische Abschnitte, so unter dem Stichwort Bor einen solchen über die dritte Gruppe des periodischen Systems, weiter solche über organische Chemie, Chinolin, Chinone, Cyanverbindungen und disperse Gebilde. Schon die angeführten Namen zeigen, dass es dem Verlag gelungen ist, durchweg besonders geeignete Bearbeiter zu finden, sodass auch dieser Band eine wirklich erfreuliche Leistung darstellt.

F. W. Sieber, Allgemeines deutsches Gebührenverzeichnis für Chemiker. 6. Auflage. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1933. Preis kart. RM. 6.50.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 88, 204 (1932); 91, 388 (1933).

Auf das Erscheinen der neuen Auflage des Allgemeinen deutschen Gebührenverzeichnisses möchten wir auch an dieser Stelle ausdrücklich hinweisen. Nach dem Ableben des früheren verdienten Schriftleiters A. Rau ist die Schriftleitung an F. W. Sieber übergegangen. Das Verzeichnis ist um nahezu 1000 Einzelnummern erweitert und mit einem wesentlich eingehenderen Sachregister versehen worden. Es bleibt nur zu wünschen, dass es auch tatsächlich überall als Grundlage für die Gebührenberechnung benutzt wird und dass mehr und mehr die Einsicht Platz greift, dass es trotz der Schwierigkeit der Zeit unrichtig ist, wenn von privater oder gar von amtlicher Stelle Untersuchungen unterhalb der Selbstkostenpreise durchgeführt werden. Die im Gebührenverzeichnis enthaltenen Kostensätze sind auf Grund sorgfältigster Erwägung von Vertretern der analytischen Chemiker, der amtlichen Stellen und der Industrie, die alle im Gebührenausschuss des Vereins deutscher Chemiker vereint sind, aufgestellt worden und stellen die Mindestpreise dar, die der im Einzelfalle aufzuwendenden Arbeit tatsächlich entsprechen, wenn die gesamten Laboratoriumsunkosten richtig berechnet werden.

L. Fresenius.

**Löslichkeitsbestimmungen.** Die Löslichkeit von Calciumsulfat in wässrigen Lösungen von Alkoholen und damit gleichzeitig den Einfluss von Alkoholen auf die Erhärtung von Gipsceement hat T. Yamamoto<sup>1)</sup> untersucht. Insbesondere wurde die Löslichkeit von Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in mit Wasser verdünnten Lösungen von Methanol, Äthyl- und n-Propylalkohol untersucht. Wenn C die Konzentration des Alkohols in Gewichtsprozenten und S die Löslichkeit des Calciumsulfats bedeutet, gilt für Methanollösungen bei  $C = 29,2\%$ :

$$\log S = -0,6811 - 0,04087 C,$$

für Äthylalkohollösungen bei  $C = 26,4\%$ :  $\log S = -0,6863 - 0,0479 C$ ,  
für n-Propylalkohollösungen bei  $C = 13,6\%$ :

$$\log S = -0,6791 - 0,0497 C$$

und für  $C = 13,6$  bis  $46\%$ :  $\log S = 0,9674 - 0,03049 C$ .

Im Rahmen biochemischer Untersuchungen haben H. Sobotka und J. Kahn<sup>2)</sup> folgende neuartige Methode zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit von schwer löslichen organischen Flüssigkeiten in Wasser, wie der Ester der Mono- und Dicarbonsäuren ausgearbeitet.

Wenige *ccm* des zu untersuchenden gereinigten Esters werden mit einer geringen Menge Sudan IV, einem wasserunlöslichen, lipoidlöslichen Farbstoff, angefärbt; diese gefärbte Lösung wird aus einer Mikrobürette bei konstanter Temperatur ( $20^\circ \text{C}$ ) zu 100, 250 oder 500 *ccm* destilliertem Wasser zugetropft. Nach jeder Zugabe wird die Lösung geschüttelt. Solange der Ester gelöst wird, bildet sich auf der Wasseroberfläche eine dünne feste Ausscheidung von braunem Farbstoff, nach Überschreitung der Löslichkeitsgrenze dagegen ein dünner Flüssigkeitsfilm.

<sup>1)</sup> Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **13**, 190 (1930). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2935 (1931).

Im einzelnen wurden folgende Löslichkeiten festgestellt:

| Ester                     | $D_{4}^{20}$ | $n_D^{20}$ | Löslichkeit<br>g in 100 ccm<br>Wasser | Molarität der<br>gesättigten<br>Lösung |
|---------------------------|--------------|------------|---------------------------------------|--|
| Propionsäure-Äthylester . | 0,8889       | 1,3853     | 1,75                                  | 1,71                                   |
| Buttersäure- „ .          | 0,8784       | 1,3931     | 0,510                                 | 0,044                                  |
| Valeriansäure- „ .        | 0,8756       | 1,4016     | 0,223                                 | 0,0171                                 |
| Capronsäure- „ .          | 0,8728       | 1,4089     | 0,063                                 | 0,0044                                 |
| Oenanthsäure- „ .         | 0,8716       | 1,4137     | 0,029                                 | 0,00183                                |
| Caprylsäure- „ .          | 0,8674       | 1,4197     | 0,007                                 | 0,00041                                |
| Pelargonsäure- „ .        | 0,8647       | 1,4223     | 0,003                                 | 0,00016                                |
| Malonsäure-Diäthylester . | 1,0550       | 1,4144     | 2,08                                  | 0,130                                  |
| Bernsteinsäure- „ .       | 1,0402       | 1,4200     | 1,92                                  | 0,110                                  |
| Glutarsäure- „ .          | 1,0220       | 1,4242     | 0,882                                 | 0,047                                  |
| Adipinsäure- „ .          | 1,0086       | 1,4278     | 0,423                                 | 0,0209                                 |
| Pimelinsäure- „ .         | 0,9945       | 1,4303     | 0,199                                 | 0,0092                                 |
| Suberinsäure- „ .         | 0,9822       | 1,4334     | 0,068                                 | 0,00296                                |

Die Löslichkeit der Äthylester der Monocarbonsäuren zeigt demnach mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül ein stärkeres Abfallen als die der Dicarbonsäuren.

Für die Bestimmung gelöster flüchtiger Lösungsmittel in Wasser und anderen Flüssigkeiten hat F. Roth<sup>1)</sup> einen Apparat folgender Art konstruiert. Ein Luftstrom wird durch eine Tonzelle in feiner Verteilung durch 10 l der zu untersuchenden Lösung, wie Phenolat-lauge, entphenoliertes Wasser u. a. geleitet und anschliessend über ein Kugelrohr durch ein mit Aktivkohle gefülltes Absorptionsgefäß geführt. Nach etwa 3—4 Stunden wird das von der Kohle absorbierte Lösungsmittel in der üblichen Weise mit überhitztem Wasserdampf angetrieben und gemessen.

H. Brückner.

**Gasanalytische Methoden.** Zur Bestimmung der Veränderungen der gelösten Kohlensäure hat R. Legendre<sup>2)</sup> folgende Methode vorgeschlagen.

Durch die Flüssigkeit wird laufend ein kohlensäurefreier Luftstrom durchgeblasen, die Luft darauf durch Kalilauge geleitet und die gebundene Kohlensäure durch Titration bestimmt. Vergleichsweise kann die Untersuchung des Wassers auch durch Bestimmung des jeweiligen  $p_H$ -Wertes erfolgen.

Die Methode der langsamen stillen Verbrennung besitzt für die Bestimmung der brennbaren Gase in Gasgemischen wesentliche Vorteile gegenüber der Explosionsmethode. Zur Vermeidung eines Über-

<sup>1)</sup> Gesundh. -Ing. 54, 674 (1934); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 975 (1932).

— <sup>2)</sup> Compt. rend. 180, 1527 (1925).

ganges der stillen in eine explosionsartige Verbrennung hat K. A. Kobe<sup>1)</sup> die Verwendung einer Pipette der in Abb. 13 wiedergegebenen Art empfohlen.

Der äussere Mantel der Pipette besitzt die übliche Form, das eine der beiden Kontaktrohre ist jedoch um 5 cm kürzer als das andere. Das längere Rohr besitzt eine kleine seitliche Abzweigung A nebst Öse, die als Stütze des Heizdrahtes dient. Die Form der Heizung ist aus der Abbildung ersichtlich, ihre Länge beträgt etwa 18 cm. Das eintretende Gas-Luftgemisch streicht an den glühenden Drähten entlang und verbrennt ohne Explosion.

An Flüssigkeitsmessbüretten ist eine Einrichtung bekannt, die eine selbsttätige Entleerung der bis über die Marke mit Flüssigkeit gefüllten Bürette bis zur Einstellmarke bewirkt. Diese Einrichtung beruht darauf,



Abb. 13.

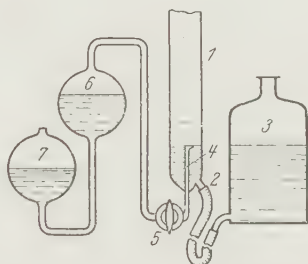


Abb. 14.

dass in Form eines durch die Bürettenwand seitlich oder nach unten durchgeführten Röhrchens, dessen horizontale Öffnung mit der Einstellmarke zusammenfällt, ein Abfluss geschaffen ist, durch den der Flüssigkeitsüberschuss ablaufen kann.

Nunmehr hat H. Drehschmidt<sup>2)</sup> eine Einrichtung konstruiert, die auch beim Einfüllen eines zu analysierenden Gases in eine Gasmessbürette eine selbsttätige Nullpunktseinstellung bewirkt. Die Apparatur ist in Abb. 14 wiedergegeben.

Durch den Boden einer Gasmessbürette (1), die wie üblich einen seitlichen Rohransatz (2) zur Verbindung mit dem Niveaugefäss (3) besitzt, ist eine Capillare (4) hindurchgeführt und mit ihm verblasen, die innerhalb der Messbürette zu einer Spitze ausgezogen ist, deren Öffnung in gleicher Höhe mit der Nullpunktmarke der Skala liegt.

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 159 (1931). — <sup>2)</sup> Gas- u. Wasserfach **73**, 1241 (1930).



Die Capillarenspitze ist dabei wagerecht abgebogen, um die Bildung eines Saugtrichters beim Eintritt der Sperrflüssigkeit zu vermeiden. Der äussere Teil der Capillare ist unter Zwischenschaltung eines Glashahnes (5) mit zwei übereinander angeordneten, kugelförmigen Gefässen (6 und 7) verbunden, von denen jedes einen Fassungsraum besitzt, der etwas grösser ist als der nicht kalibrierte untere Teil der Messbürette.

Beim Abmessen des Ausgangsvolumens in der Bürette wird zunächst eine Menge des zu untersuchenden Gases in die Bürette gesaugt, die etwas grösser ist als erforderlich, sodass sich der Spiegel der Absperrflüssigkeit unterhalb des Nullpunktes der Skala befindet. Die Kugel (6) und die anschliessende Capillare (4) sind hierbei vollkommen mit Sperrflüssigkeit angefüllt, der Glashahn (5) ist geschlossen. Jetzt wird der Glashahn geöffnet, wobei man durch langsames Heben der Niveauflasche den in der Messbürette steigenden Flüssigkeitsspiegel mit dem der Niveauflasche auf gleicher Höhe hält. Der Gasüberschuss wird nunmehr durch die Capillare nach der Kugel (6) gesaugt, bis der Flüssigkeitsspiegel in der Bürette die Öffnung der Capillare erreicht hat. Durch Heben des Niveaufässes kann man die Sperrflüssigkeit über den höchsten Punkt der Capillare hinwegdrücken und darauf wie oben verfahren.

Wenn die Sperrflüssigkeit bis hinter den Glashahn gelangt ist, so wird dieser verschlossen; durch Senken der Niveauflasche kann der Sperrflüssigkeitsstand in den beiden kommunizierenden Gefässen auf gleiche Höhe gebracht und das abgemessene Gasvolumen kontrolliert werden. Wenn durch eine Zufälligkeit auch bei dieser Arbeitsweise beim Entfernen des Gasüberschusses aus der Messbürette das Gasvolumen zu klein geworden sein sollte, so ist der Gasüberschuss, der sich in der Kugel (6) befindet, zur Auffüllung auf die erforderliche Menge verfügbar.

Wenn die Untersuchung des in der Bürette befindlichen Gases beendet ist, senkt man nach Öffnen des Glashahnes das Niveaufäss und lässt den in der Kugel (6) befindlichen Gasrest in die Bürette entweichen. Die Herstellung dieser Büretten mit selbsttätiger Nullpunktseinstellung erfolgt durch die Firma Dr. H. Göckel, Berlin, Luisenstr. 21.

H. Brückner.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. W. M. Hartmann.

**Literatur.** F. Hölzl, Anleitung zur Maßanalyse. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933. Preis kart. RM. 4.—.

Diese neue Anleitung zur Maßanalyse ist hervorgegangen aus den Vorlesungen und Übungen, die der Verfasser im Grazer Laboratorium abgehalten hat. Auf insgesamt 140 Seiten werden die theoretischen Grundlagen kurz aber doch ausreichend behandelt und es wird dann eine Reihe von Einzelbeispielen besprochen.

H. v. Philipsborn, Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis geb. RM. 28.—.

Bei der Analyse von Gesteinen ist es vielfach notwendig, die gefundenen Gewichtsprocente auf Molprocente umzurechnen. Die dazu erforderliche zeitraubende Arbeit wollen die vorliegenden Tabellen ersparen, indem sie die Molquotienten für die wichtigsten Elemente oder Verbindungen, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usw. angeben. Soll beispielsweise aus der in Gewichtsprozenten vorliegenden Analyse die Zusammensetzung eines Feldspates errechnet werden, so findet man in der Tabelle die zu den Werten von  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  gehörigen Molquotienten und kann beispielsweise durch Multiplikation des ersteren mit 6 feststellen, wieviel Mole Kieselsäure den vorhandenen Molen Kali entsprechen; die Tabelle ergibt dann ohne weiteres die Gewichtsprocente Kieselsäure, die in Form von Kalifeldspat in dem Mineral vorhanden sind und in entsprechender Weise den Natron- und Kalkfeldspat. Aus der Addition der einzelnen so errechneten Gewichtsprocente an Kieselsäure ergibt sich der Gesamtwert der aus den Alkalien errechneten Kieselsäure, der mit der gefundenen Gesamtkieselsäure im Idealfall übereinstimmen müsste. In ähnlicher Weise können noch verschiedene andere Rechnungen durchgeführt werden. Die Tabellen bedeuten daher nicht nur für den Mineralogen, sondern auch für den Analytiker, soweit er Mineral- und Gesteinsanalysen ausführt, eine wesentliche Erleichterung.

A. C. Huyse, Atlas zum Gebrauch bei der mikrochemischen Analyse. 2. Auflage. Buchhandlung und Druckerei vormals E. J. Brill A. G., Leiden 1932. Preis Gulden 7.20.

Das Erscheinen einer neuen Auflage des vorliegenden Atlases ist sehr zu begrüßen. Auf 31 vortrefflich wiedergegebenen Tafeln, die jeweils 6 mikroskopische Bilder enthalten, sind die wichtigsten bei der Mikroanalyse entstehenden krystallinischen Niederschläge sehr klar und deutlich, zum Teil auch farbig, dargestellt. Der Atlas ist deshalb ein vorzügliches Mittel, um bei dem Einarbeiten in die anorganische Mikroanalyse richtig sehen zu lernen; er wird ausserdem auch dem praktischen Mikroanalytiker seine Arbeit wesentlich erleichtern und ihn vor etwaigen Irrtümern bewahren.

Paul Pascal, *Traité de chimie minérale*. Band IV. Verlag von Masson & Cie<sup>1)</sup>, Paris 1933. Preis Francs 120.—.

Der Band IV des Pascalschen Handbuches behandelt die Elemente Antimon, Wismut, Vanadin, Niob, Tantal und Bor in der gleichen Art und dem gleichen Umfang, wie das bei den früheren Bänden hier angedeutet wurde. Die Literaturangaben sind wiederum recht reichhaltig und unter ausreichender Berücksichtigung der nichtfranzösischen Arbeiten erfolgt.

L. Fresenius.

**Titan.** J. W. Marden<sup>2)</sup> hat schon vor längerer Zeit in einer Veröffentlichung die Eigenschaften, das Vorkommen und die Verwendung des Titans besprochen und die Analysenverfahren des Bureau of Mines beschrieben.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 87, 288; 88, 283; 90, 45 (1932); 91, 368 (1933).

— <sup>2)</sup> Journ. Franklin Inst. 197, 701 (1924); durch Chem. Zentrbl. 95, II, 514 (1924).

Nach einer Übersicht über die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung von Titan erörtert J. C. Ghosh<sup>1)</sup> die von ihm ausgearbeitete Phosphatmethode, die zur Bestimmung kleiner Mengen von Titan neben Eisen und allen anderen Metallen, mit Ausnahme von Zirkon, geeignet ist.

Von der fein gepulverten Substanz schmelzt man 0,5–1 g  $\frac{1}{2}$  Stunde in einem Platintiegel mit Soda, laugt die Schmelze mit 200 ccm siedendem Wasser aus und filtriert. Der mit heissem Wasser ausgewaschene, Natriumtitanat enthaltende Rückstand wird in 30 ccm Schwefelsäure (1:5) gelöst; nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 ccm Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, versetzt mit 20 ccm 20%iger  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ -Lösung und verdünnt mit heissem Wasser auf 400 ccm. Ein etwa entstehender Niederschlag wird mit der gerade nötigen Menge Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht; dann werden noch 5 ccm davon zugesetzt. Die freie Schwefelsäure darf 2% nicht übersteigen. Um  $\text{Fe}^{+++}$  zu reduzieren, gibt man 10 g Natriumthiosulfat zu und kocht dann nach Zugabe von 15 ccm Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, wodurch alles Titan eisenfrei abgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, verascht, gegläht und als  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_9$  gewogen.

Titan bildet mit Phosphorsäure die Verbindungen  $\text{TiO}_2 \cdot \text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $2 \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ; in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht  $2 \text{TiO}_2 \cdot 2 \text{HPO}_3$ , das beim Glühen in  $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_9$  übergeht.

Auf gravimetrischem Weg bestimmen H. T. Beans und Dorothea R. Mossman<sup>2)</sup> das Titan durch Fällung mit Kaliumjodat. Hierbei entsteht ein krystallinischer Niederschlag von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $[\text{Ti}(\text{JO}_3)_4 \cdot 3 \text{KJO}_3]$ , während die gewöhnlichen Begleiter des Titans (Aluminium, Calcium, Magnesium, Nickel, Chrom und Phosphor) in Lösung bleiben. Durch eine geringe Abänderung des Verfahrens können Zirkon und Mangan abgetrennt werden; das Eisen muss man auf alle Fälle vor der Titanfällung durch Ässäthern entfernen.

Zu ihren informatorischen Versuchen benutzten die Verfasser eine durch Abrauchen von doppelt umkrystallisiertem Kaliumfluortitanat mit konz. Schwefelsäure und darauffolgendes Verdünnen mit Wasser erhaltene Lösung, die 1,2 n an Schwefelsäure war und in 50 ccm etwa 0,1 g  $\text{TiO}_2$  enthielt. Der Titangehalt wurde durch Fällen mit Ammoniak und Wägen des Titandioxyds ermittelt. Die Kaliumjodatlösung wurde bereitet durch Auflösen von 10 g Kaliumjodat in 100 ccm Wasser, welche einige Tropfen Salpetersäure enthielten. Diese geringe Menge Salpetersäure verhinderte die Wiederausscheidung des Kaliumjodats beim Abkühlen.

Um das Titan bei Abwesenheit von anderen Körpern zu bestimmen, wurden 50 ccm der Titanlösung mit 27 ccm konz. Salpetersäure versetzt und auf 200 ccm verdünnt. Die Kaliumjodatlösung wurde bei Zimmertemperatur langsam unter Umrühren zugegeben und die Fällung

<sup>1)</sup> Journ. Indian Chem. Soc. 8, 695 (1931); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 1807 (1932). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 54, 1905 (1932).

unter gelegentlichem Umrühren 1 Stunde stehengelassen, bis der anfangs flockige Niederschlag ausgeprägt krystallinisch geworden war: dann wurde filtriert. Das Auswaschen erfolgte durch 5maliges Dekantieren mit je 20 *ccm* einer Lösung, die in 100 *ccm* neben 2 *g* Kaliumjodat noch 6 *ccm* konz. Salpetersäure enthielt. Das Papierfilter mit dem Niederschlag wurde dann in dem Fällungsgefäß mit 15 *ccm* konz. Salzsäure zerrührt. Nach Zusatz von wenig Wasser wurde Schwefeldioxyd durchgeleitet, bis die entstandene Jodfärbung verschwunden war. Das Volumen der Lösung wurde jetzt auf etwa 300 *ccm* gebracht, das Schwefeldioxyd durch Kochen vertrieben und das Titan mit Ammoniak gefällt und als  $\text{TiO}_2$  gewogen.

Zu der nachfolgenden Zahlenzusammenstellung ist zu bemerken, dass die Versuche Nr. 1–20 wie angegeben ausgeführt wurden; bei den Versuchen Nr. 21–33 waren ausser Salpetersäure noch andere Säuren vorhanden oder die Salpetersäurekonzentration war eine andere als 1,6 *n*, bei den Versuchen Nr. 36–41 waren abweichende Mengen von Titandioxyd anwesend.

| Nr.   | $\text{TiO}_2$<br>anwesend<br>etwa<br><i>g</i> | Säure      |                         | Gesamt-<br>acidität<br><i>n</i> | $\text{KJO}_3$<br>zugesetzt<br><i>g</i> | Abweichung<br>im Mittel<br>% |
|-------|--|------------|-------------------------|---------------------------------|---|------------------------------|
|       |  | <i>ccm</i> | Art                     |                                 |   |                              |
| 1–20  | 0,12   | 27         | $\text{HNO}_3$          | 1,6                             | 10                                      | + 0,01                       |
| 21–22 | „  | 13         | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 1,7                             | „                                       | + 0,2                        |
| 23–24 | „  | 27         | $\text{HCl}$            | 1,6                             | „                                       | + 0,05                       |
| 25–26 | „  | 15         | $\text{HNO}_3$          | 1,0                             | „                                       | + 0,05                       |
| 27–28 | „  | 7          | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | „                               | „                                       | + 0,1                        |
| 29–30 | „  | 15         | $\text{HCl}$            | „                               | „                                       | + 0,15                       |
| 31–33 | „  | 5,5        | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 0,9                             | „                                       | + 0,1                        |
| 34–35 | „  | —          | —                       | 0,2                             | „                                       | + 0,05                       |
| 36–37 | 0,2  | 27         | $\text{HNO}_3$          | 1,6                             | 15                                      | — 0,07                       |
| 38–39 | 0,05   | „          | „                       | „                               | 10                                      | ± 0                          |
| 40    | 0,01   | „          | „                       | „                               | „                                       | 1,0                          |
| 41    | „  | „          | „                       | „                               | 15                                      | ± 0                          |

Bei grösserer Säurekonzentration als 1,7 *n* ist die Fällung des Titans unvollständig. Der Kaliumjodatzusatz muss zur Beschleunigung der Fällung vergrößert werden, wenn die anwesende Menge Titandioxyd erheblich von etwa 0,1 *g* abweicht, denn bei Versuch Nr. 40 war die Fällung erst nach mehrere Tage langem Stehen erschienen und vollständig, während sie bei Nr. 41 sofort in der charakteristischen krystallinischen Form eintrat.

Bei den Trennungsversuchen wurden Aluminium als Alaun, Calcium, Magnesium und Nickel als Chloride zugesetzt. Die Fällungsbedingungen waren dieselben wie bei den Versuchen Nr. 1–20. Bei einmaliger Fällung gelang es, etwa 0,1 *g*  $\text{TiO}_2$  von 0,1 0,2 *g*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,1 *g*  $\text{CaO}$ , 0,2–1,0 *g*  $\text{MgO}$  und 0,4 *g*  $\text{NiO}$  erfolgreich zu trennen. Zu



nicht ganz so gutem Ergebnis führte eine Doppelfällung, wenn 0,35 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder 0,2 g CaO vorhanden waren. In diesen Fällen spritzte man den erhaltenen Jodatniederschlag mit heissem Wasser in das Fällungsgefäß zurück, gab 25 *ccm* konz. Salzsäure zu und leitete Schwefeldioxyd bis zum Verschwinden der Braunfärbung ein. Nach dem Wegkochen des überschüssigen Schwefeldioxyds wurde auf 200 *ccm* aufgefüllt und das Titan in der angegebenen Weise mit 10 g Kaliumjodat (in 100 *ccm* Wasser) nochmals gefällt. Die Gegenwart grösserer Mengen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO und NiO als der vorher angegebenen führt bei nur einmaliger Fällung zur Adsorption von Verunreinigungen und zu hohen Titanwerten.

Mangan wird durch Kaliumjodat nicht gefällt; nach einiger Zeit bildet sich aber ein geringer brauner Niederschlag, der zu hohe Resultate verursacht. Die Verfasser spritzen deshalb den Titanjodat-Niederschlag, der manganverdächtig ist, mit heissem Wasser in das Fällungsgefäß zurück und bringen ihn mit Salzsäure und Schwefeldioxyd in Lösung; dazu setzen sie 1 *ccm* gesättigte Ammonbisulfitlösung und fällen das Titan nach der Acetatmethode mit sehr gutem Erfolg.

Geringe Mengen von Eisen werden unter den Versuchsbedingungen durch Kaliumjodat quantitativ gefällt, nicht aber grössere Mengen. Das Eisen wird deshalb vor der Fällung des Titans mit Jodat durch dreimalige Extraktion mit Äther unter Beachtung der Angaben von O. L. Barbey und R. M. Isham<sup>1)</sup> entfernt. Danach wird die eisenhaltige, konz. Lösung mit Salzsäure (D 1,11) in den Scheidetrichter gespült, mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, der vorher mit konz. Salzsäure geschüttelt worden war, und bei offenem Hahn geschüttelt. Die ätherische Phase wird dann noch zweimal mit je 5–10 *ccm* Salzsäure (D 1,11) ausgewaschen.

Die wässrige Phase wird erwärmt, zur Erreichung des richtigen Säuregehaltes auf 50 *ccm* eingedampft, auf 200 *ccm* verdünnt und das darin enthaltene Titan mit Kaliumjodat gefällt. Der Titanniederschlag wird nach Eintreten der krystallinischen Form abfiltriert, wie gewöhnlich ausgewaschen, zurückgespritzt und mit 15 *ccm* Salzsäure in Lösung gebracht. Nun wird Schwefeldioxyd eingeleitet und der Überschuss des letzteren verkocht. Das Titan wird dann ebenfalls nach der Acetatmethode gefällt und die geringe Menge des vorhandenen Eisens dabei durch Zusatz von etwas Ammonbisulfit in Lösung gehalten. Die mit 0,1 g  $\text{TiO}_2$  und 0,1–0,2 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ausgeführten Trennungsversuche fielen sehr gut aus.

Die Trennung des Zirkons von Aluminium ist bereits von J. Th. Davis<sup>2)</sup> nach dem Jodatverfahren bearbeitet worden, fand jedoch keinen Anklang, weil sie von der geringsten Änderung der Säurekonzentration abhängig war. Wahrscheinlich wurde zu wenig Jodat verwendet. Nach den Angaben von Beans und Mossman ist die Fällung des Zirkons

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 957 (1910); vergl. diese Ztschrft. **65**, 367 (1924 25). — <sup>2)</sup> Americ. Chem. Journ. **11**, 26 (1889); vergl. diese Ztschrft. **29**, 454 (1890).

durch Jodat unvollständig in Lösungen, die eine Säurekonzentration von 1,6 n aufweisen, vollständig wird sie, wenn die Fällung in einer Lösung von 0,3 n-Schwefelsäure ausgeführt wird. Löst man den erhaltenen Niederschlag in Salzsäure und Schwefeldioxyd wieder auf und fällt mit Ammoniak, so erhält man das angewendete Zirkon quantitativ wieder, gleichzeitig anwesendes Titan wird bei der Jodatfällung durch Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gehalten.

Bei ihren Versuchen verwendeten Beans und Mossman eine Zirkonnitratlösung, die 0,3 n an Schwefelsäure war. Zu Teilen dieser Lösung, vermischt mit Titansulfatlösung, wurden 35 *ccm*  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Superoxol) gegeben: das Gemisch wurde auf 200 *ccm* verdünnt, mit Kaliumjodatlösung (10 g in 100 *ccm*) gefällt und 3 Stunden stehengelassen. Nach dieser Zeit wurde der Zirkonniederschlag auf einen Porzellanfiltriertiegel abfiltriert und mit einer Lösung ausgewaschen, die in 150 *ccm* Wasser 3 g Kaliumjodat und 3 *ccm*  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthielt. Hierauf wurde der Niederschlag aus dem Tiegel durch den Boden mit konz. Salzsäure in Lösung gebracht, dann erfolgte die Weiterverarbeitung mit schweflicher Säure, Kochen. Fällern mit Ammoniak unter Zusatz von Filterfasern wie angegeben.

Das Filtrat des Zirkonniederschlags wurde nach Zusatz von 9 *ccm* Schwefelsäure zur Zerstörung des Superoxyds in bedecktem Gefäß auf 300 *ccm* eingekocht: das Titan fiel dabei aus. Unter gelegentlichem Umrühren wurde erkalten gelassen und dann mit dem Niederschlag verfahren, wie zur Bestimmung des Titans angegeben worden ist.

Bei der Bestimmung des Zirkons erhielten die Verfasser auf diese Weise die angewendeten 10 und 15 *mg*  $\text{ZrO}_2$  genau wieder, bei der Trennung unter Anwendung von 0,1023 g  $\text{TiO}_2$  und 0,0100 g  $\text{ZrO}_2$  fanden sie als Ergebnis ihrer Arbeitsweise 0,1021–0,1025 g  $\text{TiO}_2$  und 0,0099–0,0101 g  $\text{ZrO}_2$ .

Der Titanjodatniederschlag, der zwecks Analyse sehr lange mit Wasser ausgewaschen worden war (in dem er unlöslich ist), erleidet beim Trocknen leicht eine geringe Zersetzung, bzw. Verfärbung. Den Verfassern gelang es jedoch, durch Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum und bei 60° C im Trockenofen bis zu gleichbleibendem Gewicht fast weisse Produkte zu erhalten, deren Analyse im Mittel verschiedener Bestimmungen 3,50% Titan und 88,02% Jodat-Ion ergab; berechnet sind für  $[\text{Ti}(\text{JO}_3)_4, 3 \text{KJO}_3]$  3,46, bzw. 88,10%.

J. Ciochină<sup>1)</sup> löst Ferrotitan, das auf Titan untersucht werden soll, in Königswasser, dampft mit Schwefelsäure ein, nimmt den Abdampfrückstand mit konz. Salzsäure auf und filtriert die Kieselsäure ab. Das Filtrat wird mit Zinkamalgam und Schwefelsäure reduziert; dabei fällt Titan aus, das als  $\text{TiO}_2$  gewogen wird. Der Verfasser hat nach seiner Methode, bei welcher die meisten anderen Metalle, ausser Wolfram, nicht stören, gut übereinstimmende Resultate erhalten.

<sup>1)</sup> Bulet. Soc. de Chimie din Romania 7, 28 (1925); durch Chem. Zentrbl. 96, II, 1298 (1925).

Die Bestimmung kleiner Mengen Titan in hochlegierten Stählen. Geringe Mengen von Titan geben dem Stahl ein dichteres Gefüge und machen ihn auch widerstandsfähiger gegen das Rosten. Bei geringem Titangehalt im Stahl ist das Titan als Titanitrid und Titan-carbid vorhanden, die bei der metallographischen Untersuchung einfacher Kohlenstoffstähle gut zu erkennen sind. So bildet die von Wöhler in einer Hochofensau entdeckte Doppelverbindung  $Ti_5CN_4$  goldgelbe bis bronzefarbige Würfel oder Oktaeder. In legierten Stählen ist das Titan bei kleinen Gehalten infolge der Bildung komplexer Carbide im Schliff jedoch nicht mehr zu finden. In einem stark kohlenstoffhaltigen Roheisen mit 0,5—1% Titan überwiegt das Titancarbid, das bei der metallographischen Betrachtung durch seine silberhelle Farbe neben dem Titanitrid erkennbar ist.

Für die Bestimmung kleiner Titanmengen in unlegierten Stählen sind gute Analysenmethoden bekannt, Stähle, die mit Cr, Mo, V, Ni und Co legiert sind, können aber nicht ohne weiteres nach diesen Methoden untersucht werden. K. Roesch und W. Werz<sup>1)</sup> verwerfen die gravimetrischen Methoden, nach denen die Titansäure durch Hydrolyse abgeschieden wird, weil die Niederschläge z. T. schlecht filtrierbar und nicht ganz rein sind oder weil bei Gegenwart von Cr, V, Mo, Ni und Co die Abscheidung des Titans unvollständig ist. Auch das Eintrocknungsverfahren der enteisenten Lösung ergibt unreine Titansäure. Colorimetrische Methoden versagen bei Gegenwart färbender Begleitmetalle.

Die Verfasser reduzieren deshalb das Titan in salzsaurer Lösung mit Zink zu Titan(3)-chlorid, das nach F. W. Hinrichsen<sup>2)</sup> mit Ferri-chlorid unter Zusatz von Rhodankalium oder -ammonium titriert wird. Die Titration wird bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, bei Verwendung von Methylenblau muss auf 80° C erhitzt werden. Fe, Al, Mn, Si, P, As, Ca, Mg, Zn und Alkalien, wie auch geringe Mengen von Co und Ni stören nicht, grössere Mengen von Co erschweren durch ihre rosarote Färbung die Erkennung des Endpunktes. Aber auch kleine Co-Mengen können durch auftretende Blaufärbung stören, wenn zuviel Salzsäure vorhanden ist; durch Verdünnen mit Wasser kann man diesen Übelstand beheben. Bei Gegenwart von Wolfram wird der Wolfram-niederschlag im Platintiegel mit Soda geschmolzen. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser bleibt Natriumtitanat ungelöst, das mit zur Hauptlösung gebracht wird. Zur Abtrennung der störenden Metalle wird das Chrom mit Natriumsuperoxyd, Vanadin mit Natronlauge, Molybdän mit einem dieser Mittel und Nickel wie auch Kobalt durch Fällung mit Ammoniak von dem Titan getrennt, welches zusammen mit Eisen, Mangan usw. ausfällt.

Ausführung der Titanbestimmung. Bei einem Titangehalt von 0,1—0,2% werden 5 g, bei weniger 10 g der Proben in einem 1000 ccm-Erlenmeyerkolben mit 150 ccm Salzsäure (1:1) gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert und dann zur Zerstörung der Carbide und

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **51**, 149 (1927). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **31**, 738 (1907); vergl. diese Ztschrft. **47**, 430 (1908).

Nitride nach Zusatz von 15–30 *ccm* Schwefelsäure (1:1) eingedampft, aber zur Vermeidung einer Titanabscheidung nicht bis zur Trockne. Dann gibt man 100 *ccm* Salzsäure (1:1) zu und kocht, bis alles Lösliche wieder in Lösung gegangen ist; grössere Mengen Kieselsäure werden über Glaswolle abfiltriert. Etwa abgeschiedene Wolframsäure wird abfiltriert, im Platintiegel verascht und mit Soda geschmolzen. Die Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt und das unlösliche Natriumtitanat abfiltriert und aufbewahrt. Das wolfram- und kieselsäurefreie Filtrat wird auf 60 bis 80 *ccm* eingengt und durch Ausschütteln mit Äther enteisent. Nach Verdampfen des Äthers wird die Lösung unlegierter Stähle oder von Roheisen mit Ammoniak gefällt, gekocht und filtriert. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit heisser Salzsäure (1:4) vom Filter in den Kolben gewaschen, mit weiteren 50 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und reduziert. Bei Wolframstählen wird diese salzsaure Lösung ausserdem noch durch das Filter mit dem Natriumtitanat filtriert. Chromhaltige Lösungen werden enteisent, konzentriert, mit kaltem Wasser auf etwa 400 *ccm* verdünnt und nach und nach, je nach dem Chromgehalt, mit 10–30 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  versetzt, 15 Minuten gekocht, filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Bei hohem Chromgehalt muss diese Operation so lange wiederholt werden, bis der Niederschlag frei von Chrom ist; dann wird er mit heisser Salzsäure (1:4) in den Kolben zurückgelöst. Die Abscheidung des Vanadins erfolgt auf dieselbe Weise mit heisser Natronlauge, Wiederholung der Fällung ist erforderlich. Molybdän geht mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder mit  $\text{NaOH}$  quantitativ ins Filtrat. Nickel und Kobalt enthaltene Stahllösungen werden mit überschüssigem Ammoniak versetzt, längere Zeit gekocht und filtriert. Bei Kobaltstählen wird die salzsaure Endlösung mit Wasser verdünnt, bis die Blaufärbung verschwunden ist.

Die von allen störenden Metallen befreite Lösung, die immer 20–30% freie Salzsäure enthalten muss, wird bei geringem Erwärmen unter Luftabschluss mit zinnfreiem Zink reduziert, abgekühlt, schnell durch Glaswolle mit Zinkstückchen filtriert und mit Salzsäure (1:1) nachgewaschen. Das Auffanggefäss enthält 50 *ccm* Salzsäure (1:1). Nun setzt man 25 *ccm* frisch bereitete Rhodanlösung zu und titriert mit 0,3 n- $\text{FeCl}_3$ -Lösung so schnell als möglich bis zur bleibenden Rotbraunfärbung.

Die Titerstellung der Ferrichloridlösung erfolgt durch Bestimmung des Eisengehaltes oder noch besser mit einem Titansalz von bekanntem Gehalt. Die Verfasser geben als Fehlergrenze bei einem Gehalt von 0,01–0,10% Titan  $\pm 0,003\%$  und bei 0,10 bis 1,00% Titan  $\pm 0,005\%$  an.

H. Mathesius<sup>1)</sup> ist der Meinung, dass die von K. Roesch und W. Werz<sup>2)</sup> angeregte Bestimmungsweise des Titans in legierten Stählen, Titration des  $\text{Ti}(3)$ -chlorids mit  $\text{Fe}(3)$ -chlorid nach F. W. Hinrichsen nicht genau genug ist. Es wird dabei nur der Gesamttitangehalt erfasst; für den Betriebschemiker ist es aber von Wichtigkeit, auch die Bindungsformen des Titans zu erfahren, besonders den Gehalt an mit Eisen

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 54, 134 (1930). — <sup>2)</sup> a. a. O.



legiertem Titan, denn nur dieses verleiht dem Stahl besondere Eigenschaften. Zur Feststellung dieser Daten müsste die Arbeitsvorschrift von Roesch und Werz dahin abgeändert werden, dass man nach dem Lösen im Säuregemisch filtriert. Man erhält so eine klare Trennung, da sowohl die Titanitride wie die -carbide in verdünnten Säuren unlöslich sind und erst beim Eindampfen in der stark konzentrierten Säure in Lösung gehen.

Nach einer kritischen Besprechung schlägt Mathesius für die Untersuchung eines Titanchromstahles folgendes Verfahren vor: Man löst 5–10 g Späne in 150 ccm Salzsäure und oxydiert mit Salpetersäure. Soll nur das metallische, mit Eisen legierte Titan bestimmt werden, so filtriert man und dampft das Filtrat ein, anderenfalls gibt man zur Bestimmung des Gesamttitans sofort nach der Oxydation 15–30 ccm Schwefelsäure (1:1) zu und dampft weitgehend ein, aber nicht bis zur Trockne, dann gibt man 100 ccm Salzsäure (D 1,10) zu, kocht, bis alles in Lösung gegangen ist, und filtriert die (titanfreie) Kieselsäure ab. Das Filtrat wird auf 60–80 ccm eingedampft und ausgeäthert. Der eisenhaltige Äther muss mit verdünnter Salzsäure nachgeschüttelt werden, damit man bei höherem Kupfergehalt das gesamte Kupfer in die salzsaure Phase bekommt. In der vom Äther befreiten Lösung fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es elektrolytisch. In dem Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag macht man bei Gegenwart von genügend Ammonchlorid zur Beseitigung grösserer Mengen von Mangan eine Ammonfällung und filtriert sofort. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und mit einem Soda-Superoxydgemisch geschmolzen; die Schmelze behandelt man mit Wasser, verdünnt, filtriert durch ein schnell laufendes Filter und wäscht mit schwach alkalischem Wasser sorgfältig aus. Der Rückstand wird in Schwefelsäure gelöst; zu der Lösung gibt man Weinsäure, dann Ammoniak in geringem Überschuss und leitet warm Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag von Eisen- und Mangansulfid wird abfiltriert; im Filtrat wird nach Zerstörung der Weinsäure das Titan bestimmt.

In dem alkalischen Filtrat der oxydierenden Schmelzlösung sind Chromat und Aluminat enthalten. Säuert man mit Salpetersäure an und fällt mit Ammoniak, so erhält man die Tonerde und kann im Filtrat davon das Chrom bestimmen.

Vor der eigentlichen Titanbestimmung in legierten Stählen, die sowohl colorimetrisch als auch gravimetrisch ausgeführt werden kann, entfernen J. Arend und H. Schnellenbach<sup>1)</sup> ebenfalls die störenden Elemente.

Sie nehmen eine Trennung von der Hauptmenge des Eisens (plus Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel) durch Fällern des Titans mit Bariumcarbonat in Kohlendioxydatmosphäre, Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags mit heisser Essigsäure (1:2) vor.

Geringe Mengen von Silicium, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Aluminium und Phosphor werden durch Schmelzen mit Natriumkalium-

<sup>1)</sup> Arch. f. Eisenhüttenwesen 4, 265 (1930).

carbonat-Salpeter und Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Kupfer sowie die letzten Reste von Eisen durch Fällern mit Schwefelwasserstoff in weinsaurer ammoniakalischer Lösung entfernt. Schliesslich wird das Titan mit o-Oxychinolin abgeschieden.

Zur gravimetrischen Titanbestimmung löst man 10 g Stahlspäne in bedecktem Becherglas in 150 ccm Salzsäure (1:5) unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd und mäßigem Erwärmen und lässt nach beendeter Gasentwicklung erkalten. Hochlegierte Stähle erfordern stärkere Salzsäure, wovon ein zu grosser Überschuss jedoch zu vermeiden ist. Man verdünnt mit der gleichen Menge ausgekochten, kalten Wassers, neutralisiert unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd den grössten Teil der Säure mit Sodalösung und gibt zu der schwach sauren Ferrochloridlösung eine Aufschlammung von reinem Bariumcarbonat in ausgekochtem Wasser unter Umschwenken in geringem Überschuss hinzu. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen im Kohlendioxydstrom wird der Bodensatz möglichst schnell durch ein grösseres Filter abfiltriert und mit heisser Essigsäure (1:2) ausgewaschen, um den grössten Teil von Chrom, Vanadin, Molybdän, Aluminium, Eisen und das überschüssige Bariumcarbonat aufzulösen. Die zurückbleibenden unlöslichen Titanverbindungen werden im Platintiegel verascht, gut zerrieben und mit einer genügenden Menge Kaliumnatriumcarbonat und Salpeter (und Borax bei Anwesenheit von Aluminium) geschmolzen. Die Schmelze wird dann mit heissem Wasser gut ausgelaugt, wobei Kieselsäure, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Aluminium und Phosphorsäure in Lösung gehen, während Natriumtitanat, etwas Eisenoxyd und Kupferoxyd im Rückstand verbleiben. Dieser wird mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, verascht, geglüht und mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze wird in heisser konz. Salzsäure gelöst und nach und nach mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Zu der klaren Lösung, die neben dem Titan nur noch Kupfer und etwas Eisen enthält, gibt man genügend Weinsäure, macht stark ammoniakalisch, erwärmt bis fast zum Sieden und leitet Schwefelwasserstoff ein bis zum Erkalten. Man lässt gut absitzen, filtriert durch ein Blaubanddoppelfilter und wäscht mit Ammonchlorid, Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus. Das Waschwasser fängt man gesondert auf und prüft es, wie auch das Hauptfiltrat, unter allen Umständen nach Zugabe von genügend Ammoniak und Erwärmen nochmals mit Schwefelwasserstoff auf Eisen. Aus dem Filtrat, welches jetzt nur noch Titan enthält, fällt man dieses mit einer 2%igen alkoholischen Lösung von o-Oxychinolin in der Hitze als gelbflockigen Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltriert, gut mit heissem Wasser ausgewaschen, verascht, geglüht und als reines Titandioxyd gewogen.

Für die colorimetrische Schnellbestimmung des Titans löst man 1 g Stahlspäne im 500 ccm-Becherglas in 30 ccm Salzsäure (1:1), oxydiert mit 0,5 g Kaliumchlorat und dampft zur Vertreibung des Chlors und der überschüssigen Salzsäure möglichst weit ein. Hierauf wird mit 100 ccm Wasser und mit überschüssiger Sodalösung versetzt, um das

Eisen auszufällen. Nach Zugabe von 5 *ccm* 3%iger Permanganatlösung wird 2 Minuten, nach Hinzufügen von 2 *ccm* Alkohol zur Reduktion des überschüssigen Permanganats nochmals 2 Minuten gekocht und gut absitzen gelassen. Darauf dekantiert man die überstehende Flüssigkeit durch ein grösseres, schnell laufendes Filter ab und wäscht noch dreimal durch Dekantieren mit heissem Wasser nach. Den Niederschlag lässt man zweckmässig so gut als möglich im Becherglas zurück und wäscht das Filter nochmals mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag ist dann praktisch frei von Chrom. Der auf dem Filter befindliche Teil des Niederschlags wird mit heisser Salzsäure (1:2) zu der Hauptmenge im Becherglas gelöst; durch Aufkochen wird eine klare Lösung geschaffen. Filterfasern, die bei längerem Kochen eine starke Färbung erzeugen, dürfen nicht in die Lösung gelangen. Zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure wird möglichst weit eingedampft; dann versetzt man mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:2), verdünnt auf etwa 150 *ccm*, gibt zur Entfärbung der Ferrisalze 10 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) zu, darauf versetzt man mit 5 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd, bringt auf Volumen und colorimetriert. Zum Vergleich nimmt man eine mit Phosphorsäure und Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösung von 1 *g* unlegiertem Stahl, der man so lange Titansulfatlösung zusetzt, bis bei gleichem Volumen Farbgleichheit besteht. Zur Herstellung der Titanlösung schmelzt man 0,1665 *g* reinstes Titandioxyd im Platintiegel mit Kaliumnatriumcarbonat, löst die Schmelze unter Erwärmen in 200 *ccm* Schwefelsäure (1:2) und füllt nach dem Erkalten mit derselben Säure auf 1000 *ccm* auf. 1 *ccm* dieser Lösung entspricht dann 0,1 *mg* Titan.

Nach dem beschriebenen Verfahren, das sich bequem in 2 Stunden ausführen lässt, können Titangehalte von 0,005–0,5% genau bestimmt werden, höhere Gehalte bedingen entsprechend kleinere Einwägen.

Die Verfasser geben noch eine grössere Anzahl von Analysen an, bei welchen das Titan in Titan-, Chromtitan- und Chromnickeltitanstahl in einer Menge von 2–4,4 *mg* Ti bestimmt worden ist. Bei der gravimetrischen Bestimmung sind die Prozentwerte durchweg um einige Einheiten in der dritten Dezimale höher als bei der colorimetrischen Ausführung.

F. Spindeck<sup>1)</sup> gibt jetzt eine schon vor 22 Jahren ausgearbeitete Bestimmungsmethode für Titan in legierten Stählen bekannt. Danach werden 5–10 *g* Stahl in Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert und eingedampft; den Abdampfrückstand nimmt man mit Salzsäure auf, verdünnt und filtriert. Das Unlösliche wird verascht und mit etwas Fluß- und Schwefelsäure abgeraucht, den Rückstand schmelzt man mit Soda, löst die Schmelze in wenig Salzsäure und Wasser und bewahrt die Lösung auf. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Äther ausgeschüttelt und auf 20–30 *ccm* eingengt, dann bringt man es zusammen mit der Lösung des Kieselsäureaufschlusses in einen Erlenmeyer kolben von 1½ *l* Inhalt und setzt Kalilauge zu, bis eine leichte gelbe Trübung entsteht; nun gibt man 5 *ccm* Schwefelsäure (1:4)

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **54**, 260 (1930).

und 80 *ccm* schweflige Säure zu, verdünnt mit Wasser auf 600 *ccm* und kocht 2–3 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers und des Schwefeldioxyds. Die abgeschiedene chromfreie Titansäure wird nach dem Erkalten auf ein Doppelfilter filtriert, mit 15%iger Essigsäure ausgewaschen, gegläht und gewogen.

A. Angeletti<sup>1)</sup> trennt Titan von Uran durch Fällung des Titans aus schwach salz- oder schwefelsaurer Lösung mit einer 6%igen wässrigen Lösung von Kupferron bei gewöhnlicher Temperatur, wobei der gelbe Niederschlag von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}]_4\text{Ti}$  entsteht, der beim Glühen  $\text{TiO}_2$  hinterlässt. Im Filtrat der Kupferronfällung wird entweder das Uran mit Ammoniak gefällt oder man fällt in einem Teil der Mischlösung das Titan mit Kupferron und in einem anderen Teil Titan + Uran mit Ammoniak und wägt als  $\text{TiO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ . Beim Überwiegen von Uran gibt das letztere Verfahren zu hohe Werte.

L. Moser, K. Neumayer und K. Winter<sup>2)</sup> bestimmen Titan nach drei verschiedenen Methoden und führen dabei die Trennung aus von den Erdalkalimetallen, Beryllium, den Sesqui- und Monoxyden, sowie der Kieselsäure und Phosphorsäure. Die Methoden beruhen

1. auf der Hydrolyse mit Chlorid-Bromat,
2. auf der Komplexbildung mit Sulfosalicylsäure und
3. auf der Fällung des Titans mit Tannin und Antipyrin aus n-schwefelsaurer Lösung.

Die Hydrolyse mit Chlorid-Bromat wird ausgeführt bei einem  $\text{pH} > 7$ , wobei dichtes Titandioxyd ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) erhalten wird, das im Gegensatz zu dem in alkalischer Lösung entstehenden Vollhydrat praktisch keine Fremd-Ionen adsorbiert. Das Wesen dieser Methode ist von L. Moser und E. Irányi<sup>3)</sup> in einer früheren Veröffentlichung bereits ausführlich beschrieben worden.

Durch die Komplexbildung mit Sulfosalicylsäure wurde von L. Moser und E. Irányi<sup>4)</sup> schon das Titan von Eisen und Aluminium getrennt, jetzt wurde diese Trennungsmethode auch auf andere Körper ausgedehnt.

Die Fällung mit Tannin und Antipyrin, die von L. Moser und W. Blaustein<sup>5)</sup> als Fällungsweise für Wolfram veröffentlicht wurde, findet jetzt auch Anwendung zur Fällung des Titans, sie ist aber nur ausführbar bei Abwesenheit von Wolfram, Zirkon und Thorium, die unter denselben Bedingungen mit dem Titan ausfallen.

Das Titan kann man nach allen drei Methoden von Aluminium, Eisen, Chrom, Uran, Zink, Nickel und Kobalt trennen und bestimmen. Ausserdem nach Methode 1 noch von den Erdalkalien, nach 1 und 3 von Beryllium, nach 2 und 3 von Mangan und nach 3 noch von Kieselsäure und Phosphorsäure.

I. Die Trennung des Titans von Eisen und Aluminium wurde von Moser und Irányi nach Methode 1 ausgeführt; hinzukommt

<sup>1)</sup> Annali. Chim. Appl. 17, 53 (1927); durch Chem. Zentrbl. 98, II, 719 (1927). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 55, 85 (1930). — <sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 43, 679 (1922); vergl. diese Ztschrift. 64, 444 (1924). — <sup>4)</sup> a. a. O. — <sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. 52, 351 (1929); vergl. diese Ztschrift. 85, 191 (1931).



jetzt noch die Trennung von Chrom. Zuerst bestimmt man die Summe von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durch Glühen vor dem Gebläse bis zum gleichbleibenden Gewicht. Die gewogenen Oxyde werden im Platintiegel durch Schmelzen mit der sechsfachen Menge Natriumcarbonat unter Zusatz von etwas Kaliumnitrat aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Natronlauge (Methylorange) neutralisiert. Nun fügt man langsam unter Umrühren 20 *ccm* Salzsäure (1:10) zu und lässt die Flüssigkeit kalt bis zur Klärung stehen, dann gibt man 1 *g*  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 1,5 *g*  $\text{KBrO}_3$  zu, bringt auf 200 *ccm* und erhitzt im bedeckten Becherglas 20 Minuten zum Sieden, wodurch sich das Dioxyd ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) in dichter Form abscheidet. Dasselbe wird heiss filtriert, mit heissem Wasser gewaschen, auf dem Gebläse geglüht und als  $\text{TiO}_2$  gewogen. In dem angesäuerten Filtrat verkocht man das Brom, reduziert Cr(6) durch Zusatz von Alkohol, neutralisiert, setzt so viel Essigsäure zu, dass die Lösung 2% davon enthält und fällt Cr(3) nach L. Moser und J. Singer<sup>1)</sup> mit 10%iger Tanninlösung in einem Teil der Lösung. Die Beleganalysen, die mit 0,02–0,08 *g*  $\text{TiO}_2$  und 0,06–0,24 *g*  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ausgeführt wurden, stimmen sehr gut.

Nach 2, der Sulfosalicylsäuremethode, schliesst man die Oxyde  $\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $\text{KHSO}_4$  auf, löst die Schmelze in kalter verd. Schwefelsäure (1:5), gibt 50 *ccm* Sulfosalicylsäurelösung (3 *g* in 200 *ccm*  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu und so viel Ammoncarbonat oder Ammoniak, dass der Farbumschlag [bei Cr(3) nach Graugrün und bei Cr(6) nach Gelbgrün] eintritt. Nach dem Aufkochen fällt jetzt das Dioxyd ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) aus, das filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Im Fällungsgefäss hängen gebliebene Reste löst man in Salzsäure, verdünnt, fällt mit Ammoniak und vereinigt die Fällung mit dem Hauptniederschlag, der nach dem Glühen rein weiss sein muss. Wenn die geglühte Titansäure gefärbt ist, wiederholt man die Bestimmung bei doppelter Fällung. Das im Filtrat befindliche Chrom fällt man am besten essigsauer in einem Teil der Lösung mit 10%iger Tanninlösung. Auch hier stimmen die Beleganalysen mit 0,02–0,08 *g*  $\text{TiO}_2$  und 0,06–0,18 *g*  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sehr gut.

Die Tannin-Antipyrinmethode 3 eignet sich neben der Trennung von Chrom nur zur Bestimmung des Titans, wenn dies allein und nicht in grösserer Menge als 0,1 *g* vorliegt. Die höchstens 0,1 *g*  $\text{TiO}_2$  als Sulfat und die Sulfate oder Chloride von Fe(3), Al und Cr(3) enthaltende Lösung wird mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit gerade danach riecht. Die entstandene Trübung nimmt man mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure weg, gibt 40 *ccm* 10%ige Gerbsäurelösung zu, füllt mit Wasser auf 400 *ccm* auf, wodurch die Schwefelsäurekonzentration annähernd *n* wird. Dann gibt man in der Kälte unter Umrühren so lange 20%ige Antipyrinlösung zu, bis alles Titan als orangeroter, grobflockiger Niederschlag abgeschieden ist und nach weiterem Zusatz von Antipyrin nur noch eine weisse, käsige Ausscheidung erfolgt. Darauf bringt man unter Umrühren zum Sieden, entfernt die

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 48, 673 (1927).

Flamme. fügt 40 g Ammonsulfat zu und bringt unter Kühlen mit kaltem Wasser und öfterem Umrühren rasch zum Zusammenballen. Jetzt filtriert man unter schwachem Saugen durch ein Papierfilter mit untergesetztem Platinkonus und wäscht mit einer Flüssigkeit aus, die auf 100 ccm Wasser 5 g Schwefelsäure (D 1,84), 10 g Ammonsulfat und 1 g Antipyrin enthält. Das Filtrat prüft man durch tropfenweisen Zusatz von Antipyrinlösung auf Vollständigkeit der Fällung; es darf kein orangeroter, sondern nur noch ein weisser Niederschlag entstehen. Filter samt Niederschlag trocknet man in einer Platinschale vor und erhitzt dann zur Vermeidung des Übersäuerns vorsichtig erst im Luftbad mit aufgelegter, durchlochter Glimmerplatte höher und nach beendiger Dampfbildung über einem Teclubrenner so lange auf Rotglut, bis die Kohle vollständig verbrannt ist, worauf man als  $\text{TiO}_2$  wägt. Bei Gegenwart von Alkali-Ionen, die der Niederschlag stark adsorbiert, zieht man den Glührückstand mit salzsäurehaltigem, heissen Wasser aus, filtriert durch ein kleines Filter, bringt dies in die Schale zurück, verascht nochmals und glüht bis zur Gewichtskonstanz. Die mit 0,01–0,11 g  $\text{TiO}_2$ , 0,04–0,09 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,03–0,09 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,02–0,42 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ausgeführten Analysen stimmen auch hier sehr gut.

II. Die Trennung des Titans von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt nach Methode 1 versagt bezüglich des Mangans, da dieses immer zum Teil mit dem Titan ausfällt. Im übrigen verfährt man wie bei der Trennung des Titans von den Sesquioxiden. In dem Filtrat bestimmt man das Nickel durch Ansäuern, Verkothen des Broms und Neutralisieren mit Ammoniak aus schwach essigsaurer Lösung durch Fällung mit Dimethylglyoxim. Das Kobalt fällt man nach Vertreibung des Broms aus ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff usw. und elektrolysiert. Das Zink wird im Filtrat als Zinkammonphosphat gefällt und durch Glühen in  $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$  übergeführt.

Bei Methode 2 wird das Titan wie von den Sesquioxiden nach I. 2 gefällt. Im Filtrat fällt man das Mangan mit Brom und Ammoniak aus, verascht den Niederschlag und führt ihn durch zweimaliges Abrauchen mit 2,5 Gewichtsteilen Ammonchlorid und 1 Teil Ammonsulfat in Mangansulfat über. Das Nickel wird, da Sulfosalicylsäure nicht schadet, mit Dimethylglyoxim bestimmt und das Kobalt wie unter II. 1. Zink wird nach Zusatz von Natriumacetat mit Schwefelwasserstoff gefällt und als  $\text{ZnS}$  gewogen.

Das Arbeiten nach Methode 3 wird wie unter I. 3 ausgeführt. Nur beim Mangan setzt man zur Verhinderung der Oxydation vor der Neutralisation und Fällung der  $\text{Ti(4)}$ -Lösung Schwefeldioxyd zu.

Die sehr guten Ergebnisse der Beleganalysen zu II. 1 wurden unter Anwendung von 0,04–0,18 g  $\text{TiO}_2$ , 0,07–0,17 g Ni-Dim., 0,04 g Co und 0,05–0,11 g  $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$  erhalten; zu II. 2 mit 0,05–0,18 g  $\text{TiO}_2$ , 0,01–0,04 g Co und 0,17–0,66 g Ni-Dim.: und zu II. 3 mit 0,002–0,11 g  $\text{TiO}_2$ , 0,02–0,1 g Mn, 0,05–0,14 g Zn, 0,01–0,12 g Ni und 0,02–0,10 g Co.

III. Bei der Trennung des Titans von den Erdalkalien und Magnesium kommt derjenigen von Calcium grössere Bedeutung zu,



Die höchstens ganz schwach saure Lösung beider Metalle wird auf ein Volumen von 300–400 *ccm* gebracht, mit 30–40 *ccm* Eisessig angesäuert, mit 10 *g* Ammonacetat und 15–20 *g* Ammonnitrat versetzt und zum Sieden erhitzt; das Titan wird als die braunrote Adsorptionsverbindung mit einem 2–3fachen Überschuss (auf Ti berechnet) an 10%iger Gerbsäurelösung niedergeschlagen. Es wird heiss filtriert und gewaschen und nach dem Glühen vor dem Gebläse als  $\text{TiO}_2$  gewogen.

Das Filtrat wird zweimal unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne gebracht; den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und fällt das Uran mit Ammoniak.

VI. Die Trennung des Titans von der Kieselsäure nach der Tannin-Antipyrinmethode beruht auf demselben Prinzip, wie die Scheidung der Kieselsäure von der Wolframsäure; die Kieselsäure bildet wahrscheinlich mit der Gerbsäure eine lösliche Heteropolysäure oder eine Komplexverbindung, deren Konstitution einstweilen noch nicht erforscht ist. Die Trennung in der Lösung des Titan(4)-Ions und der Kieselsäure wird in n-schwefelsaurer Lösung, genau wie unter I. 3 beschrieben, durchgeführt; einmalige Fällung genügt unter allen Umständen.

Die Bestimmung der im Filtrat befindlichen Kieselsäure ist nicht gut auszuführen, weil die Zerstörung des Antipyrins schwierig ist und mit den üblichen Oxydationsmitteln nicht gelingt.

VII. Die Phosphorsäure lässt sich in gleicher Weise wie die Kieselsäure nach der Tanninmethode von dem Titan trennen, wenn die Säurekonzentration genügend hoch ist, um die Titanphosphate in Lösung zu halten. Es wird deshalb auch hier die Fällung des Titans mit Tannin und Antipyrin in n-schwefelsaurer Lösung nach I. 3 ausgeführt; selbst bei grossem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt gelingt die Trennung glatt bei einmaliger Ausführung.

Die zu den einzelnen, gut gelungenen Trennungsversuchen verwendeten Substanzmengen sind nachfolgend zusammengestellt und als *g*-Auswagen aufgeführt.

| Nr.      | $\text{TiO}_2$ | $\text{CaSO}_4$ | $\text{BaSO}_4$ | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
|----------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| III + IV | 0,04–0,08      | 0,42–0,83       | 0,10–0,40       | 0,05–0,19                         |
| V 2      | 0,02–0,08      | —               | —               | —                                 |
| V 3      | 0,02–0,09      | —               | —               | —                                 |
| VI + VII | 0,002–0,11     | —               | —               | —                                 |

| Nr.      | BeO       | $\text{U}_3\text{O}_8$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ |
|----------|-----------|------------------------|----------------|------------------------|
| III + IV | 0,01–0,05 | —                      | —              | —                      |
| V 2      | —         | 0,06–0,24              | —              | —                      |
| V 3      | —         | (U)0,05–0,09           | —              | —                      |
| VI + VII | —         | —                      | (0,002–0,31)   | 0,009–0,10             |



Für die Trennung des Titans von den Sesqui- und Monoxyden nach der Chlorid-Bromat- oder Sulfosalicylsäuremethode ist es gleichgültig, ob viel oder wenig Titan vorliegt; die Bestimmung der im Filtrat befindlichen anderen Metalle ist ohne Schwierigkeiten nach den üblichen Methoden ausführbar. Dasselbe gilt für die Chlorid-Bromatmethode betreffs der Bestimmung des Titans neben den Erdalkalien und Beryllium.

Dagegen bietet die Fällung des Titans aus n-schwefelsaurer Lösung mit Tannin und Antipyrin besondere Vorteile, wenn man nur Titan neben den Sesqui- und Monoxyden, der Kieselsäure und Phosphorsäure bestimmen will, und dies gelingt um so besser, je weniger Titan vorhanden ist. Die genau bestimmbaren Mengen liegen bei der Gerbsäuremethode zwischen 0,0014 und 0,08 g Ti.

Die Trennung des Titans von Niob und Tantal wurde von W. R. Schoeller und C. Jahn<sup>1)</sup> nach früheren Veröffentlichungen nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt. Es waren dies A. die Weinsäure-Hydrolyse, Fällung der Erdsäuren aus weinsaurer Lösung durch überschüssige Mineralsäure; B. die Oxalat-Salicylatmethode, Fällung der Erdsäuren durch Calciumchlorid aus Oxalatlösung, die Natriumsalicylat enthielt, und C. die Pyrosulfat-Tanninmethode, Extraktion des Bisulfataufschlusses der Oxyde mit saurer Tanninlösung, wobei die Erdsäuren im Rückstand verbleiben.

Das neu veröffentlichte Trennungungsverfahren<sup>2)</sup> hat die Methode B zur Grundlage, Methode C dient nebenher zur Abscheidung kleiner Mengen von Erdsäuren, die der Fällung entgangen sind. Nach dem jetzigen Verfahren wird ein Calciumoxalat-Niederschlag erzeugt, der die Erdsäuren enthält. In diesem Niederschlag wird die Oxalsäure durch Permanganat in salzsaurer Lösung zerstört; dann werden die Erdsäuren durch Tannin niedergeschlagen (Hauptfällung). In dem gelb gefärbten, salicylsäurehaltigen Filtrat von dem Oxalatniederschlag wird das Titan mit Tannin<sup>3)</sup> und Ammonacetat gefällt. Der geglühte Niederschlag, der noch eine geringe Menge Erdsäuren enthält, wird nach Methode C mit Bisulfat geschmolzen usw. und ergibt dann diese geringen Mengen Erdsäuren in reinem Zustand, die mit zur Hauptfällung gerechnet werden. Es sei hier erwähnt, dass die Erdsäuren nicht in Verbindung mit dem Calciumoxalat ausfallen, sondern für sich als Salicylsäurekomplexe, von denen der des Tantals weiss und der Niobkomplex gelb ist.

Um die Methode zu verfeinern, müssen die einzelnen Fällungen wiederholt und die Filtrate verarbeitet werden.

Nach der genauen Fassung der verbesserten Oxalat-Salicylat-Methode werden ungefähr 0,25 g der gemischten Oxyde in einem Quarztiegel durch Schmelzen mit 3 g Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird in einem 800 ccm-Becherglas mit einer heissen, konz. Lösung von 2 g Ammonoxalat behandelt. Die Lösung wird kochend mit

<sup>1)</sup> Analyst **52**, 633 (1927) und **54**, 453 (1929). — <sup>2)</sup> W. R. Schoeller und C. Jahn, Analyst **57**, 72 (1932). — <sup>3)</sup> W. R. Schoeller und H. W. Webb, Analyst **54**, 709 (1929).

einer heissen, wässrigen Lösung von 5 g Natriumsalicylat versetzt (Vol. 250 *ccm*). umgerührt und in kleinen Anteilen mit 20%iger Calciumchloridlösung in geringem Überschuss gefällt. Ohne abkühlen zu lassen wird nach wenige Minuten langem Stehen auf dem Wasserbad auf Vollständigkeit der Fällung mit etwas Calciumchloridlösung geprüft und dann sofort unter Saugen durch ein mit einem Platinkonus gestütztes 11 *cm*-Whatmanfilter abfiltriert. Der Niederschlag wird mit heisser 2%iger Natriumsalicylatlösung ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist.

Haupt-Erdsäurefraktion  $N_1$ : Der Oxalatniederschlag wird in das Fällungsgefäss zurückgegeben, indem man das Filter an der Wand desselben ausbreitet, und es erst mit heissem Wasser, dann mit 40–50 *ccm* Salzsäure (1:1) und zuletzt wieder mit Wasser abspült; hierauf wird es verascht und die Asche zur Lösung gegeben. Diese wird erhitzt und vorsichtig mit Permanganatlösung im Überschuss versetzt. Man vertreibt das Chlor durch Kochen, wenn nötig unter Zusatz einiger Tropfen Tanninlösung, verdünnt mit kochendem Wasser auf 300 *ccm*, setzt eine frisch bereitete konz. Lösung von 1 g Tannin zu, kocht 5 bis 10 Minuten lang und lässt den Niederschlag ( $N_1$ ) einige Stunden absitzen. Nach dieser Zeit versetzt man mit etwas Filterfasern, filtriert unter schwachem Saugen ab, wäscht mit etwas tanninhaltiger, 2%iger Ammonchloridlösung aus und verascht noch feucht in einem Porzellantiegel.

Nachfällungen: Das Filtrat vom Niederschlag  $N_1$  wird mit Ammoniak (1:1) neutralisiert, mit 5 *ccm* Essigsäure und 10 g Ammonacetat versetzt, auf 300 *ccm* eingekocht und nochmals mit 0,5 g Tannin versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wird der entstandene geringe Niederschlag  $n_1$  gesammelt und in derselben Weise wie  $N_1$  ausgewaschen.

Das gelb gefärbte Filtrat von der ersten Oxalat-Salicylatfällung wird in einem 800 *ccm*-Becherglas zum Sieden erhitzt, mit je 10 g Ammonacetat und -chlorid und 1–2,5 g Tannin (dem 12fachen Gewicht der vorhandenen Titansäure) versetzt. Den voluminösen, roten Niederschlag lässt man auf dem Wasserbad absitzen und filtriert dann unter gelindem Saugen auf ein 12,5 *cm*-Filter; für grössere Mengen Titansäure als 0,15 g benutzt man zwei Filter. Der Niederschlag  $N_{1a}$  wird in derselben Weise wie  $N_1$  ausgewaschen und in einem Quarztiegel zusammen mit  $n_1$  verascht.

Filtrat und Waschwasser von  $N_{1a}$  werden auf 250 *ccm* eingekocht, gegen das Ende mit 0,5 g Tannin versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der geringe, dunkle Niederschlag ( $n_{1a}$ ) wird wie vorher ausgewaschen und mit dem Quarztiegelinhalt ( $N_{1a} + n_1$ ) vereinigt.

Erdsäure-Rest. Die geglühten Nachfällungen werden mit 1–3 g Kaliumbisulfat geschmolzen; die erkaltete Schmelze wird mit einer 1%igen Lösung von Tannin in 5%iger Schwefelsäure ausgezogen, indem man die heisse Lösung in den Tiegel gibt, der daraufhin mit fächelnder Flamme erwärmt wird. Den Tiegelinhalt führt man in ein 150 *ccm*-Becherglas über, spült mit 25–80 *ccm*-Lösung nach, erhitzt zum Kochen und lässt kalt einige Stunden oder über Nacht stehen. Der Niederschlag  $N_2$  wird gesammelt, mit 5%iger Schwefelsäure ausgewaschen und mit  $N_1$

vereinigt. Das Filtrat von  $N_2$ , das die Hauptmenge der Titansäure enthält, wird aufbewahrt.

Die vereinigten Fällungen  $N_1 + N_2$  werden nun nochmals wie vorher behandelt. Nach dem Schmelzen mit Bisulfat und Lösen in Ammonoxalat wird nötigenfalls filtriert und der verbliebene Rückstand in einem kleinen Platintiegel mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure abgeraucht. Der jetzt noch bleibende Fluorierungsrückstand wird mit wenig Bisulfat geschmolzen und mit 2–3 *ccm* Ammonoxalatlösung aufgenommen; diese Lösung wird mit der Hauptlösung vereinigt.

Aus der zweiten Behandlung erhält man dann die reine Erdsäure-Hauptfraktion  $R_1$  und die Nachfällungen  $r_1$ ,  $R_{1a}$  und  $r_{1a}$ . Diese werden vereinigt und nach der Pyrosulfat-Tanninmethode auf den Erdsäurerest  $R_2$  verarbeitet. Das Filtrat davon wird mit dem Filtrat von  $N_2$  für die Bestimmung der Titansäure vereinigt. Die Summe von  $R_1 + R_2$  wird als  $(TaNb)_2O_5$  gewogen und nach A. R. Powell und W. R. Schoeller<sup>1)</sup> getrennt; bei zu grosser Menge wird das Gewicht nach dem Auslaugen<sup>2)</sup> und nochmaligem Glühen nachgeprüft.

Die Titansäure kann man aus der Differenz nehmen, wenn die Summe von Erdsäuren und Titansäure bekannt ist. Eine direkte Bestimmung ist jedoch als Kontrolle, namentlich bei geringen Titansäuremengen, angebracht; man gelangt auf zwei Wegen zum Ziel. Bei geringen Mengen Titansäure werden die vereinigten Filtrate von  $N_2$  und  $R_2$  verdünnt, mit Ammoniak nahezu neutralisiert, gekocht und mit einem grossen Überschuss an Ammonacetat und -nitrat versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit tanninhaltiger Ammonchloridlösung ausgewaschen und verglüht. Den Glührückstand reinigt man durch Auslaugen, nochmaliges Glühen und Wägen; er muss auch auf Eisen geprüft werden. Bei grossen Mengen von Titansäure zerstört man in den Filtraten von  $N_2$  und  $R_2$  das Tannin und scheidet das Titan in der erhaltenen schwefelsauren Lösung durch Thiosulfathydrolyse ab.

Die nachstehenden Zahlen geben ein Bild von der Güte des neuen Trennungsvorgangs und der Wirkung der zweiten Behandlung der Erdsäuren.

| Erdsäuren |                   | $TiO_2$            |                      | Gewicht von       |                                |                   |                         |
|-----------|-------------------|--------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Art       | Menge<br><i>g</i> | angew.<br><i>g</i> | gefunden<br><i>g</i> | $N_1$<br><i>g</i> | $R_1$ (ausgelaugt)<br><i>g</i> | $R_2$<br><i>g</i> | $R_1 + R_2$<br><i>g</i> |
| Ta        | 0,2023            | 0,0516             | 0,0508               | 0,2036            | 0,1937                         | 0,0078            | 0,2015                  |
| Nb        | 0,2027            | 0,0513             | 0,0512               | 0,2025            | 0,1954                         | 0,0049            | 0,2003                  |
| Nb        | 0,1965            | 0,0535             | 0,0531               | 0,1963            | 0,1890                         | 0,0053            | 0,1943                  |
| Ta        | 0,0335            | 0,2010             | 0,1986               | 0,0314            | 0,0266                         | 0,0073            | 0,0339                  |
| Nb        | 0,0439            | 0,2067             | 0,2068               | 0,0424            | 0,0368                         | 0,0071            | 0,0439                  |
| Nb + Ta   | 0,1257            | 0,1176             | 0,1173               | 0,1273            | 0,1225                         | 0,0033            | 0,1258                  |

<sup>1)</sup> Analyst 50, 489 (1925). — <sup>2)</sup> W. R. Schoeller, Analyst 56, 309 (1931).

Mit einer Ausnahme (als Vorversuch ausgeführt) sind die Titanwerte sehr gut. Bei den Erdsäuren ist ein geringer Verlust zu verzeichnen; da aber das Gewicht der rohen Haupterdsäurefraktion mit der angewendeten Menge übereinstimmt, kann es deshalb unkorrigiert als Gewicht der vorhandenen Erdsäuren angenommen werden. Das Minderergebnis an Erdsäuren wird noch durch eine grössere Anzahl Trennungsversuche bestätigt.

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Titansäure mit Wasserstoffsuperoxyd nach H. Weller<sup>1)</sup> ist nicht ohne weiteres als maßgebend anzusehen, weil die Intensität der erzeugten Gelbfärbung durch verschiedene Umstände beeinflusst wird. So dürfen Chromsäure, Vanadin- und Molybdänsäure, die ebenfalls Färbungen erzeugen, nicht zugegen sein: Fluor-Ion schwächt schon in ganz geringen Konzentrationen die Titanfärbung ab und die gleiche Wirkung wird durch grösseren Alkalisulfatgehalt der zu untersuchenden Titanlösung hervorgerufen. Phosphorsäure soll den gelben Farbton ebenfalls beeinflussen, nach H. Ginsberg<sup>2)</sup> ist dies aber nicht der Fall.

Bei der Titancolorimetrie müssen Analysenlösung und Vergleichslösung bezüglich der neben Titan gelösten Stoffe und deren Konzentration übereinstimmen. Die Genauigkeit der colorimetrischen Titanbestimmung beträgt bei 1,5–20 mg  $\text{TiO}_2$  in 100 ccm schwefelsaurer Lösung nach R. C. Wells<sup>3)</sup> etwa 2%, die Empfindlichkeit ist nach F. P. Treadwell<sup>4)</sup> derart, dass 0,05 mg  $\text{TiO}_2$  als Sulfat in 50 ccm Lösung noch eine deutliche Gelbfärbung erzeugen.

Zur Genauigkeitsprüfung hat nun Ginsberg vergleichende Versuche mit Titansulfatlösung von bekanntem Gehalt ausgeführt. Die Lösungsbestandteile waren die gleichen, Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd waren stets in grossem Überschuss und auch in gleichen Mengen vorhanden. Benutzt wurde ein Leitzcolorimeter unter peinlichster Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln. Zur Anwendung gelangten 0,2–3 mg  $\text{TiO}_2$  als Sulfat; in 100 ccm gelöst; zum Vergleich gibt Ginsberg die Ablesungsergebnisse bei Verwendung einer Vergleichslösung von 0,8 mg  $\text{TiO}_2$  in 100 ccm an.

Vollkommene Übereinstimmung wurde nur bei gleichem Titangehalt beider Lösungen erhalten, denn die Farbintensität wächst mit der Verdünnung; so ergaben sich z. B. für 0,2, 0,8 und 3,0 mg  $\text{TiO}_2$  als Mittel verschiedener, gut übereinstimmender Ablesungen 0,46, 0,8 und 0,99 mg  $\text{TiO}_2$ . Die Konzentration der färbenden Bestandteile entspricht bei den angegebenen Mengenverhältnissen also nicht dem wirklichen Titangehalt der Lösungen und erst von etwa 3 mg  $\text{TiO}_2$ /100 ccm ab aufwärts verlaufen die Kurven parallel. Es stellt sich dann ein konstantes Verhältnis ein, weil nunmehr jede Konzentrationsveränderung im  $\text{TiO}_2$ -Gehalt auch eine entsprechende Änderung der Farbstärke zur Folge hat und bei der

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **23**, 410 (1884). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **198**, 162 (1931). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **70**, 395 (1911); vergl. diese Ztschrft. **65**, 201 (1924/25). — <sup>4)</sup> Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 10. Aufl., S. 86 (1922).



Vergleichslösung der Gültigkeitsbereich des Beerschen Gesetzes erreicht ist. Nach diesem ist die Schwächung des auf die absorbierende Farbstoffschicht auffallenden Lichtstroms von  $I_1$  auf  $I_2$  abhängig von der Menge der Stoffteilchen oder Molekülgruppen, welche die Strahlen absorbieren, ausgedrückt durch Konzentration  $c$  in der Volumeneinheit und durchstrahlte Schichtdicke  $d$ :

$$I_2 = I_1 \cdot e^{-\epsilon m}$$

und die Abschwächung:

$$E = \log I_1/I_2 = K \cdot c \cdot d.$$

Die colorimetrische Bestimmung von weniger als 3 mg  $\text{TiO}_2$ /100 ccm ist also nicht immer anwendbar, bezw. genau. Man kann zwar eine Reihe verschieden starker Versuchslösungen zusammenstellen und diejenige herausuchen, deren Färbung bei gleichem Volumen mit der Färbung der Analysenlösung praktisch übereinstimmt und mit dem Colorimeter nachprüfen. Die Farbintensität für sich allein stellt jedoch zunächst ein noch unbekanntes Maß für die Titanmenge dar und der Vergleich wird erschwert, weil die Färbung der Lösungen nicht unbegrenzt haltbar ist.

Wegen dieser Zersetzlichkeit der Titanstandardlösungen verwendet A. Gautier<sup>1)</sup> Helianthin (Methylorange III) als unveränderlichen färbenden Bestandteil der Vergleichslösungen für die colorimetrische Bestimmung des Titans. Er löst 1 g Helianthin auf 500 ccm, filtriert und nimmt davon 5 ccm/250 und 10 ccm/200. Zur Verwendung gelangen Reagensgläser von gleichem Durchmesser, in welche 20 ccm destilliertes Wasser und die erforderliche Menge Farbstofflösung kommen. (Die mit dem mir zur Verfügung stehenden Methylorange III hergestellte Lösung hatte einen anderen, rötlicheren Farbton als eine mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte schwefelsaure Titanlösung. W. M. H.)

Für die Bestimmung von Titan und Eisen in Gesteinen versetzt H. Hueber<sup>2)</sup> die schwefelsaure Lösung der mit Soda-Borax geschmolzenen Oxyde mit der erforderlichen Menge Wasserstoffsuperoxyd und colorimetriert. Dann kocht er die Lösung genügend lange zur Zerstörung des Persauerstoffs, fällt mit Ammoniak und filtriert nach dem Absitzen durch einen Jenaer Glasfiliertiegel. Nach 1–2maligem Waschen mit heissem Wasser löst er den Niederschlag mit Salzsäure (1:1) in das Fällungsgefäß zurück und titriert das Eisen nach Zimmermann-Reinhardt.

W. M. Hartmann.

#### IV. Spezielle analytische Methoden.

##### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. W. Fresenius.

Seine Untersuchungen über den Gehalt von Gewürzen an ätherischem Öl hat Cl. Zäch<sup>3)</sup> auf weitere Gewürzproben ausgedehnt. Auf Grund

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. **12**, 135 (1930). — <sup>2)</sup> Mineralog. petrogr. Mitt. Abt. B Ztschrft. f. Kristallogr. **40**, 192 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 2130 (1930). — <sup>3)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 156 (1932).

dieser Prüfungen schlägt er für die Neuauflage des Schweizer Lebensmittelbuches folgende Grenzwerte vor:

|                        | Äther. Öl |                              | Äther. Öl |
|------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
| Ingwer . . . . .       | 0,8—3%    | Cardamomen . . . . .         | 2—10%     |
| Zimt Ceylon . . . . .  | 1,5—3%    | Kümmel . . . . .             | 2—5%      |
| Zimt Cassia . . . . .  | 1,5—4%    | Anis . . . . .               | 2—4%      |
| Nelken . . . . .       | 16—20%    | Fenchel . . . . .            | 2—6%      |
| Safran . . . . .       | 0,6—1%    | Coriander . . . . .          | 0,3—1,5%  |
| Lorbeerblatt . . . . . | 0,8—3%    | Sternanis . . . . .          | 8—12%     |
| Majoran . . . . .      | 0,5—1%    | Senfsamen, schwarz . . . . . | 0,5—1%    |
| Pfeffer . . . . .      | 1—3%      | Senfsamen, weiss . . . . .   | 0,0—0,3%  |
| Piment . . . . .       | 3—5%      | Muskatnuß . . . . .          | 3—8%      |
| Paprika . . . . .      | 0,5—1%    | Macis . . . . .              | 5—14%     |

Die Zahlen für Paprika teilt der Verfasser nur der Vollständigkeit halber mit, als Wertmerkmal kann der Gehalt an ätherischem Öl bei Paprika natürlich nicht dienen, da ja als solches hier das nicht flüchtige Capsaicin in Frage kommt. Die Bestimmung der ätherischen Öle wurde nach dem Chromsäureverfahren von Th. von Fellenberg<sup>1)</sup> vorgenommen. Für eine Reihe von Gewürzen wurden neue Faktoren (d. s. die Mengen ätherisches Öl in *mg*, die 1 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung entsprechen) bestimmt:

|                        | Faktor gefunden |                              | Faktor gefunden |
|------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|
| Ingwer . . . . .       | 0,360           | Senfsamen, schwarz . . . . . | 0,700           |
| Lorbeerblatt . . . . . | 0,400           | Paprika . . . . .            | 0,350           |

Untersuchungen über die Abnahme des Gehaltes an ätherischem Öl der Gewürze bei der Lagerung sollen folgen. R. Strohecker.

**Untersuchung von Kakao und Schokolade.** Mit dem Nachweis der Solubilisierung und der Bestimmung des Solubilisierungsgrades von Kakao hat sich Th. von Fellenberg<sup>2)</sup> befasst. Für die Aufnahme in das schweizerische Lebensmittelbuch wird folgende Methode empfohlen: 1. Nachweis der Solubilisierung von Kakaopulver: In einem Reagensglas werden 0,03 *g* Kakaopulver mit einigen *ccm* Äther geschüttelt; der Äther wird nach dem Zentrifugieren abgegossen. Den Rückstand kocht man mit 2 *ccm* Wasser auf und giesst nach abermaligem Zentrifugieren die Lösung in ein anderes Reagensglas. Setzt man tropfenweise 0,05 n-Jodlösung zu, so erhält man bei solubilisiertem Kakao meist eine violette, violett-blaue oder bräunliche, bei nicht behandeltem Kakao eine blaue bis schmutzig blaue Färbung; zweckmäßig zentrifugiert man die Lösung, um das gleichfalls ausgefällte Kakaorot zu beseitigen. Die angeführte Methode gilt für mit Dampf und mit Alkalien aufgeschlossene Erzeugnisse. Bei schwach aufgeschlossenen Produkten versagt das Verfahren mitunter. Durch Alkali solubilisierten Kakao erkennt man in folgender Weise: Man kocht etwa 0,1 *g* Kakao mit 30 *ccm* Methylalkohol auf, zentrifugiert, giesst die Lösung in eine Platinschale, verbrennt den

<sup>1)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 18, 290 (1927); vergl. diese Ztschrift. 77, 69 (1929). — <sup>2)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 23, 29 (1932).

Methylalkohol und verascht dann. Die in 0,5 *ccm* Wasser gelöste Asche reagiert gegenüber Azolithminpapier bei mit Alkalien aufgeschlossenem Kakao stark, bei nicht aufgeschlossenem oder mit Dampf aufgeschlossenem Kakao schwach alkalisch. Ammoniak wird als Aufschliessungsmittel in der Weise erkannt, dass man 2 *g* Kakao mit 0,1 *g* Magnesia und 10 *ccm* Wasser in einem Kölbchen mischt und mit einem Korkstopfen verschliesst, in dessen unteren Teil ein Streifen Azolithminpapier eingeklemmt ist; man beobachtet, ob innerhalb 10 Minuten eine deutliche Blaufärbung des Papiers eintritt, die auf Ammoniak hindeutet. Wird Magnesia als Aufschliessungsmittel verwendet, so ist der Magnesiagehalt der Asche zu ermitteln. Unbehandelter Kakao enthält etwa 16% MgO in der Asche. 2. Bestimmung des zur Aufschliessung zugesetzten Alkalicarbonats, a) durch Aschebestimmung: Von 2,5 *g* Kakao bestimmt man die Asche. Für jedes Prozent fettfreie Kakaomasse werden von dem prozentualen Aschengehalt 0,055% abgezogen; der Rest gibt die zugesetzte Alkalicarbonatmenge an. b) Durch Bestimmung der Aschenalkalität: die Asche wird mit überschüssiger 0,1 *n*-Schwefelsäure 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und in einem Erlenmeyerkolben unter Zusatz einiger Bimssteinstücke einige Minuten zur Vertreibung der Kohlensäure aufgekocht. Nach dem Abkühlen titriert man mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein und 2—3 *ccm* konz., neutraler Chlorecalciumlösung bis zur bleibenden deutlichen Rosafärbung zurück. Für jedes *g* fettfreie Kakaomasse werden 0,25 *ccm* von der auf 100 *g* bezogenen Alkalität abgezogen. Die Differenz wird durch Multiplikation mit Hilfe des Faktors 0,069 auf Kaliumcarbonat und mit Hilfe des Faktors 0,053 auf Natriumcarbonat in Prozenten umgerechnet. Die Werte sind auf 0,5% genau.

Th. von Fellenberg und J. Ruffy<sup>1)</sup> haben die polarimetrische Rohrzuckerbestimmung in Schokolade nach P. Hasse und Elisabeth Bake<sup>2)</sup> bzw. H. Fincke<sup>3)</sup> einer Nachprüfung unterzogen und dabei festgestellt, dass es vorteilhaft ist, sich vom Volumen des Unlöslichen dadurch unabhängig zu machen, dass man die abgewogene Schokolade nicht auf ein bestimmtes Volumen auffüllt, sondern mit einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen versetzt. Die Verfasser fanden ferner, dass bei der Fällung mit Bleiessig ein durch Adsorption bedingter Zuckerverlust auftritt, der eine mit steigendem Gehalt an fettfreier Kakaomasse zunehmende Korrektur erforderlich macht. Die Verfasser schlagen zur Aufnahme ins schweizerische Lebensmittelbuch auf Grund ihrer Beobachtungen folgende Methode zur Bestimmung des Rohrzuckers in Schokolade (bei Abwesenheit anderer Zuckerarten) vor: 10 *g* Schokolade werden in einem Becherglas mit eingestelltem Glasstab tariert, mit 90 *ccm* 50° warmen Wassers verrührt und nach dem Abkühlen mit soviel Wasser versetzt, dass das Gewicht des zugefügten Wassers 96 *g* beträgt.

<sup>1)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 6 (1932). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **47**, 562 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 432 (1924/25). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **50**, 351 (1925); vergl. diese Ztschrft. **76**, 67 (1929).

Hierauf setzt man 4 *ccm* Bleiessig zu und filtriert. Das Filtrat wird bei annähernd 20° im 200 *mm*-Rohr polarisiert unter Verwendung eines Polarisationsapparates mit Kreisteilung. Der Rohrzuckergehalt ergibt sich dann aus folgender Formel:

$$\% \text{ Rohrzucker} = 7,52 \alpha + 0,00061 (7,52 \alpha)^2 + k.$$

Darin ist  $k = 0,02 \times$  fettfreie Kakaomasse. An Stelle der Formel kann nachstehende Tabelle benutzt werden.

| Drehung | % Rohrzucker | Drehung | % Rohrzucker | Drehung | % Rohrzucker |
|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|
| 10,0    | 78,65        | 7,6     | 59,15        | 5,2     | 40,00        |
| 9,9     | 77,80        | 7,5     | 58,35        | 5,1     | 39,20        |
| 9,8     | 77,00        | 7,4     | 57,55        | 5,0     | 38,40        |
| 9,7     | 76,15        | 7,3     | 56,75        | 4,9     | 37,65        |
| 9,6     | 75,35        | 7,2     | 55,95        | 4,8     | 36,85        |
| 9,5     | 74,55        | 7,1     | 55,15        | 4,7     | 36,10        |
| 9,4     | 73,70        | 7,0     | 54,35        | 4,6     | 35,30        |
| 9,3     | 72,90        | 6,9     | 53,55        | 4,5     | 34,55        |
| 9,2     | 72,10        | 6,8     | 52,75        | 4,4     | 33,75        |
| 9,1     | 71,30        | 6,7     | 51,95        | 4,3     | 33,00        |
| 9,0     | 70,45        | 6,6     | 51,15        | 4,2     | 32,20        |
| 8,9     | 69,65        | 6,5     | 50,35        | 4,1     | 31,45        |
| 8,8     | 68,80        | 6,4     | 49,55        | 4,0     | 30,65        |
| 8,7     | 68,00        | 6,3     | 48,75        | 3,9     | 29,90        |
| 8,6     | 67,20        | 6,2     | 47,95        | 3,8     | 29,10        |
| 8,5     | 66,40        | 6,1     | 47,15        | 3,7     | 28,35        |
| 8,4     | 65,60        | 6,0     | 46,35        | 3,6     | 27,55        |
| 8,3     | 64,80        | 5,9     | 45,55        | 3,5     | 26,75        |
| 8,2     | 63,95        | 5,8     | 44,75        | 3,4     | 26,00        |
| 8,1     | 63,15        | 5,7     | 43,95        | 3,3     | 25,20        |
| 8,0     | 62,35        | 5,6     | 43,20        | 3,2     | 24,45        |
| 7,9     | 61,55        | 5,5     | 42,40        | 3,1     | 23,65        |
| 7,8     | 60,75        | 5,4     | 41,60        | 3,0     | 22,85        |
| 7,7     | 59,95        | 5,3     | 40,80        |         |              |

Zu den abgelesenen Drehungswerten ist für jedes % fettfreier Kakao-masse 0,02% Rohrzucker zu addieren.

Die fettfreie Kakaomasse ergibt sich aus der Gleichung:

$$\text{fettfreie Kakaomasse} = 100 - (\text{Rohrzucker} + \text{Fett}).$$

Wird der Fettgehalt nicht anderweitig bestimmt, so kann man ihn mit genügender Genauigkeit wie folgt ermitteln: 0,5 *g* Schokolade werden in einem Reagensglas  $\frac{1}{2}$  Minute mit 5 *ccm* Chloroform geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wird die abgegossene Chloroformlösung verdampft und der Rückstand zur Wägung gebracht. — Zur Prüfung auf Abwesenheit von reduzierenden Zuckerarten empfehlen die Verfasser



folgendes Verfahren: 1 *ccm* des nach der Bleiessigfällung erhaltenen Filtrates wird mit 0,2 *ccm* Fehlingscher Lösung 1 Minute lang gekocht. Tritt die blaue Färbung noch in Erscheinung, so liegt weniger als 1% reduzierender Zucker (als Invertzucker berechnet) vor. In diesem Fall kann zur Polarisation geschritten werden.

R. Strohecker.

Über die Bestimmung der Jodbromzahl liegt eine schon etwas ältere Arbeit von L. W. Winkler<sup>1)</sup> vor, über die bisher in dieser Zeitschrift noch nicht berichtet wurde.

Die darin beschriebene Kaliumbromatmethode ist eine Abänderung des im Deutschen Arzneibuch VI vorgeschriebenen Verfahrens. Sie unterscheidet sich von dieser dadurch, dass man zum Zurückmessen des Bromatüberschusses statt der alkalischen Arsenitlösung des Arzneibuches eine saure anwendet, die im Gegensatz zur alkalischen titerbeständig ist.

Winkler benutzt eine Arsenitlösung folgender Zusammensetzung: 12,3 g Arsentrichlorid werden mit 6 g Natriumhydroxyd in 100 *ccm* Wasser gelöst. Die auf etwa 900 *ccm* verdünnte Lösung säuert man mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure an, filtriert am nächsten Tag durch einen befeuchteten Wattebausch und füllt auf 1 l auf.

Man stellt zunächst fest, wieviel 0,1 n-Kaliumbromatlösung 20 *ccm* der Arsenitlösung entspricht, indem man in eine 150–200 *ccm* fassende Flasche mit gutschliessendem Stöpsel 10 *ccm* gereinigten Tetrachlorkohlenstoff, 25 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 25 *ccm* Wasser, 1 g grobpulverförmiges Kaliumbromid und 10 *ccm* verdünnte Salzsäure (des Arzneibuches) bringt und die Flasche sofort mit dem Stöpsel verschliesst. Man lässt nach mehrfachen kräftigem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde im Dunkeln stehen. Hierauf lässt man aus einer feinen Bürette annähernd 19,5 *ccm* Arsenitlösung zufließen, schüttelt die sofort wieder verschlossene Flasche, bis der Tetrachlorkohlenstoff farblos geworden ist, gibt 20 *ccm* rauchende Salzsäure zu und lässt tropfenweise Bromatlösung zu, bis die wässrige Lösung deutlich gelb geworden ist. Dann lässt man soviel Arsenitlösung zufließen, bis ihre im ganzen verbrauchte Menge genau 20 *ccm* beträgt und titriert mit Kaliumbromatlösung, entweder unter behutsamem Umschwenken bis auf blasseitronengelbe Färbung der wässrigen Schicht, oder nach Zugabe von 2–3 Tropfen einer 5%igen Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff unter fleissigem Umschütteln bis zur Entfärbung des blassrosa gefärbtem Tetrachlorkohlenstoffs.

Die eigentliche Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt.

Man bringt in eine Stöpselflasche (wie oben) 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, lässt das Glaseimerchen mit dem abgewogenen Fett hineingleiten, gibt nach dem (gegebenenfalls durch Erwärmen bewirkten) Lösen des Fettes genau die 20 *ccm* der Arsenitlösung entsprechende Menge 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 1 g Kaliumbromid und 10 *ccm* Salzsäure in die Flasche. Diese steckt man zum Schutz vor der Einwirkung des Lichtes in eine Papphülle mit Deckel, schüttelt 1 Minute lang, dann innerhalb

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 265, 554 (1927).

von 5 Minuten noch mehrmals, lässt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, fügt 19,5 *ccm* Arsenitlösung zu und titriert nach Zusatz von 20 *ccm* konz. Salzsäure genau wie bei der Titerstellung der Arsentrichloridlösung (von der also im ganzen 20 *ccm* verbraucht werden) zu Ende. Der Gesamtverbrauch an Bromatlösung, abzüglich des 20 *ccm* Arsenitlösung entsprechenden Verbrauchs, mal  $\frac{1,27}{n}$  ist die Jodbromzahl: hierbei bedeutet *n* die Einwage.

In einer weiteren Arbeit hat L. W. Winkler<sup>1)</sup> vergleichende Versuche über die Genauigkeit des oben beschriebenen Verfahrens und über den Einfluss der Wartezeit auf die Ergebnisse durchgeführt; er fasst seine Resultate in dem Satz zusammen: Das Verfahren des Arzneibuches in der verbesserten Ausführungsform (saure Arsenitlösung, kurze Wartezeit, Jod als Endanzeiger) ist unter allen Jodzahlbestimmungsverfahren das genaueste, am schnellsten ausführbare und weitaus das billigste.

W. Fresenius.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

**Glas.** Eine Nachprüfung der Standard-Griesprobe<sup>2)</sup> der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft durch H. Eisenlohr und H. Diehl<sup>3)</sup> zur Feststellung der Wetterbeständigkeit von Glasuren hatte folgendes Ergebnis:

Die Löslichkeit bleifreier Glasuren ist nicht geringer als die von bleihaltigen, da erstere mehr Borsäure enthalten. Ebenso ist der Kieselsäuregehalt kein Maßstab für die Haltbarkeit der Glasuren, sondern nur für deren Schmelztemperatur. Im einzelnen wurde z. B. festgestellt, dass Glasuren mit Kegelschmelzpunkten innerhalb 700 und 900° gleiche Grieslöslichkeit aufweisen können.

Dagegen lässt sich die Grieslöslichkeit durch Herabsetzung des Borsäuregehaltes wesentlich erniedrigen, ferner ist die Auswahl und Menge der Alkali- und Erdalkalioxyde von grosser Bedeutung.

Zur Bestimmung des Alkaligehaltes in Glas haben R. D. Smith und P. Corbin<sup>4)</sup> eine neue Methode ausgearbeitet, die auf einer Ausfällung sämtlicher Kationen (ausser den Alkalien) mit Oxalsäure und 8-Oxychinolin beruht. Für die Ausführung der Bestimmung wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen:

1 *g* oder mehr der feinst gepulverten Glasprobe wird in einem Platintiegel von 40 *ccm* Inhalt mit Wasser angefeuchtet, mit 2 *g* Oxalsäure und 20 *ccm* 48%iger Flußsäure versetzt; das Ganze wird unter Umrühren mit einem Platindraht zur Trockne gebracht und erhitzt, bis die überschüssige Oxalsäure ebenfalls verdampft ist. Je nach dem Aluminiumgehalt

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. **266**, 189 (1928). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrift. **88**, 303 (1932). — <sup>3)</sup> Sprechsaal **65**, 42 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, 1, 1814 (1932). — <sup>4)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 137 (1932).

der Probe wird dieses Abrauchen mit Oxalsäure und Flußsäure 1- bis 2mal wiederholt. Darauf lässt man den Rückstand abkühlen, nimmt ihn in heissem Wasser auf, kühlt und filtriert vom unlöslichen Rückstand ab. Bei Borsilicatgläsern, die annähernd frei von Blei und Kationen der zweiten Fällungsgruppe sind, ist diese Abtrennung unlöslicher Oxalate nicht notwendig, vorausgesetzt, dass diese geringen Verunreinigungen nicht ebenfalls bestimmt werden sollen. Die 5%ige alkoholische Lösung von 8-Oxychinolin kann vielmehr direkt dem Extrakt des Rückstandes aus dem Platintiegel zugegeben werden. Bei der Untersuchung von Blei- oder Kalkgläsern wird der Oxalatniederschlag abfiltriert, für die genaue Bestimmung der Erdalkalien in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Oxalsäure versetzt und ammoniakalisch gemacht. Das ausgeschiedene Oxalat wird abfiltriert, dieses zweite Filtrat getrennt vom ersten mit 8-Oxychinolin auf unlösliche Chinolate geprüft und zu der ersteren Lösung gegeben.

Im allgemeinen ist eine Zugabe von 10–20 *ccm* Oxychinolinlösung notwendig, deren Überschuss an der Gelbfärbung der Lösung erkannt werden kann. Unter fortwährendem Rühren wird die Lösung durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak alkalisch gemacht und etwa eine  $\frac{1}{2}$  Stunde lang stehen gelassen. Die ausgefällten Oxychinolate werden abfiltriert; der Rückstand wird mit 1%igem Ammoniakwasser ausgewaschen. Für exakte Bestimmungen wird dieser Niederschlag nochmals in Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wird mit 8-Oxychinolin versetzt und ammoniakalisch gemacht. Die ausgeschiedenen Oxychinolate werden abfiltriert und mit 1%igem Ammoniakwasser ausgewaschen; die Filtrate werden vereinigt und in einer Platinschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zwecks Oxydation der organischen Bestandteile und Entfernung des Ammoniumchlorids schwach zum Glühen erhitzt.

Die Alkalicarbonate werden mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure versetzt; die Lösung wird zum Sieden erhitzt, nochmals zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung von etwa enthaltenen ungelösten Bestandteilen abfiltriert und in einer Platinschale zur Trockne verdampft.

Zunächst wird die Summe der Alkalien als Chloride bestimmt und darauf der Kaligehalt nach einer der bekannten Methoden festgestellt.

Eine Anwendung dieser Methode auf Gläser, die bereits vom Bureau of Standards untersucht waren, ergab folgende Werte:

|                      | Gefunden <i>g</i> Alkalichlorid |                  | Unterschied |                                      |
|----------------------|---------------------------------|------------------|-------------|--------------------------------------|
|                      | Bureau of Standards             | Smith und Corbin | in <i>g</i> | im Gehalt an $\text{Na}_2\text{O}\%$ |
| Natronkalkglas . . . | 0,3141                          | 0,3138           | –0,0003     | –0,02                                |
| Bleibariumglas . . . | 0,2406                          | 0,2416           | +0,0012     | +0,06                                |
| desgl. . . . .       | 0,2406                          | 0,2396           | –0,0010     | –0,05                                |

Auf die Bedeutung des spezifischen Gewichtes für die Beurteilung von Soda, die für die Glasschmelze geeignet sein soll, hat kürzlich O. Lecher<sup>1)</sup> hingewiesen.

Bei der Neulieferung von Soda zeigte sich diese in zwei Fällen trotz völlig gleicher chemischer Zusammensetzung für die Verwendung zur Glasschmelzung völlig ungeeignet. Eine Aufklärung gelang durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes, das sich beim Einschütteln zu 1,106 und 0,861 ergab. Die neuere, viel leichtere und voluminösere Soda verstaubte bei der Gemengeaufbereitung und Einsetzung desselben in die Glasschmelzhäfen durch den Essenzug. Für eine gute Glassoda ist, abgesehen von einer chemisch einwandfreien Beschaffenheit, daher ein durch Einschütteln bestimmtes spezifisches Gewicht von 1,15 als normal zu fordern: als untere Grenze ist ein spezifisches Gewicht von 1,05 zuzulassen.

H. Brückner.

**Technische Analyse.** Die Möglichkeiten einer Darstellung der Untersuchungsergebnisse von Stoffgemischen hat vor einiger Zeit G. Bruhns<sup>2)</sup> erörtert. Zunächst weist der Verfasser darauf hin, dass er der erste gewesen ist, der vorschlug, bei Gemischen zahlreicher Stoffe statt Gewichtsmengen Wertmengen anzugeben.

Im einzelnen wird sodann gezeigt, dass diese Berechnungsart sich z. B. auch für die Darstellung des Untersuchungsergebnisses von sogen. Kaliendlauge als zweckdienlich erwiesen hat. Diese enthält im wesentlichen Magnesiumchlorid, daneben aber auch Kalium-, Natrium-, Calcium-, Brom- und Schwefelsäure-Ionen und findet bei der Herstellung von Taschenlampenbatterien Verwendung.

Bei der Untersuchung dieser Kaliendlauge wird die Summe von Chlor und Brom nach Mohr mit 0,1 n-Silbernitratlösung bestimmt; die Schwefelsäure ermittelt man nach dem Verfahren des Verfassers<sup>3)</sup> mit Bariumchromat, indem man die zuerst angesäuerte und mit Ammoniumchlorid versetzte Mischung nur ganz schwach mit Ammoniak alkalisiert, filtriert und im klaren Durchlauf die Chromsäure mit Kaliumjodid und 0,1 n-Thiosulfatlösung bestimmt.

Die Magnesia wird mit überschüssiger n-Natronlauge gefällt und der Überschuss an der letzteren mit n-Säure zurücktitriert. Diese Bestimmungen führen demnach ohne weiteres zu Ausdrücken in „Prozentnormal“.

Für Kalium und Natrium kommt die gewichtsanalytische Bestimmung als Perchlorat, bzw. als Uranyldoppelsalz in Betracht, sodass die Ergebnisse dieser Bestimmungen auf Normallösung umgerechnet werden müssen.

Zumeist ist die Kaliendlauge nicht völlig neutral, der kleine Überschuss an Magnesia kann durch Titration mit 0,1 n-Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt werden.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **56**, 325 (1932). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **55**, 798 (1931). —

<sup>3)</sup> Diese Ztschrft. **45**, 573 (1906).



Im einzelnen wird für die Darstellung des Untersuchungsbefundes folgendes Schema vorgeschlagen:

|   |        |            |                 |
|---|--------|------------|-----------------|
| Dichte der Lauge . . .  | 1,2846 |            |                 |
| Alkalität der Lauge . .   | 50 ccm | 2,0 ccm    | 0,1 n-HCl       |
| MgO in 1 g Lauge . . .  |        | 58,67 „    | 0,1 n           |
| K <sub>2</sub> O in 1 g Lauge $\frac{55 \text{ mg KClO}_4}{2 \cdot 1,2846 \cdot 13,86}$ |        | 1,54 „     | 0,1 n           |
| Na <sub>2</sub> O in 1 g Lauge $\frac{7,2 \text{ mg}}{3,1}$                             |        | 2,32 „     | 0,1 n           |
|   |        | für Basen  | 62,53 ccm 0,1 n |
| Cl + Br in 1 g Lauge $\frac{37,28}{0,6402}$   |        | 58,30 „    | 0,1 n           |
| Br in 1 g Lauge $\frac{1,82}{8}$  |        | 0,23 „     | 0,1 n           |
| demnach Cl in 1 g Lauge . . .   |        | 58,07 ccm  | 0,1 n           |
| SO <sub>3</sub> in 1 g Lauge $\frac{5,39 \text{ ccm } 0,1 \text{ n}}{1,2804}$           |        | 4,20 „     | 0,1 n           |
|   |        | für Säuren | 62,50 ccm 0,1 n |
| für Mg(OH) <sub>2</sub> in 1 g Lauge verbleiben   |        | 0,03 „     | 0,1 n           |
|   |        | zusammen   | 62,53 ccm 0,1 n |

Bei einer Umrechnung auf Salze ergibt sich:

|                   |                       |            |                             |
|-------------------|-----------------------|------------|-----------------------------|
| NaCl              | 2,32 ccm 0,1 n-Lösung | = 5,846 mg | = 1,35% NaCl                |
| KCl               | 1,54 „ „ „            | = 7,456 „  | = 1,15 „ KCl                |
| MgCl <sub>2</sub> | 64,21 „ „ „           | = 4,762 „  | = 25,80 „ MgCl <sub>2</sub> |
| MgBr <sub>2</sub> | 0,23 „ „ „            | = 9,205 „  | = 0,21 „ MgBr <sub>2</sub>  |
| MgSO <sub>4</sub> | 4,20 „ „ „            | = 6,020 „  | = 2,53 „ MgSO <sub>4</sub>  |
| MgO               | 0,03 „ „ „            | = 2,02 „   | = 0,01 „ MgO                |

Ob man als Grundlage ccm Normallösung oder Milligramm-Äquivalente oder Härtegrade oder sonstige Einheiten wählt, ist eine nebensächliche Frage, das Wesentliche ist, dass die Wertmengen an Stelle der Gewichtsmengen berechnet werden.

Zur Bestimmung des Gehaltes von Chromkalialaun an freier Säure wird nach einer Veröffentlichung von A. Wassiljew, T. Leschtschewa und E. Stutzer<sup>1)</sup> die Wasserstoff-Ionen-Konzentration einer 0,1 n-Lösung gemessen. Aus diesem Wert wird mit Hilfe von p<sub>H</sub>-Tabellen, die durch Zusatz von bestimmten Mengen 0,1 n-Schwefelsäure zu neutralen Alaunlösungen hergestellt sind, direkt die Acidität der Lösung ermittelt. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration einer reinen 0,1 n-Alaunlösung entsprach einem p<sub>H</sub>-Wert von 3,16.

Die colorimetrische Bestimmung von kleinen Verunreinigungen an Eisenoxyd (0,0005–0,01%) in Bleimennige mittels Kaliumrhodanids weist nach Untersuchungen von J. F. Sacher<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 4, 395 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, II, 2760 (1931). — <sup>2)</sup> Farben-Chemiker 2, 120 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, I, 3402 (1931).

einige Fehlermöglichkeiten auf, z. B. kann die hydrolytische Spaltung von Ferrirhodanid durch viel Wasser einen Fehler bis zu 0,002% Eisen bewirken. Zur Verminderung dieser hydrolytischen Spaltung müsste die Säurekonzentration der Lösung erhöht werden, dieser vermehrte Säurezusatz bewirkt aber ein Verblässen der Farbtintensität. Da wässrige Eisenrhodanidlösung fernerhin durch Licht mehr oder weniger entfärbt wird, darf die colorimetrische Bestimmung nur im gedämpften Tageslicht vorgenommen werden, ebenso ist ein längeres Stehenlassen der Lösungen zu vermeiden.

Bei der maßanalytischen Bestimmung von Fluß- und Schwefelsäure in Ätzbädern wird nach F. H. Zschacke<sup>1)</sup> die Gesamtacidität durch Titration mit Alkali in Gegenwart von Phenolphthalein festgestellt. In einer zweiten Probe wird mit Eisenchloridlösung zwecks Bestimmung der Flußsäure nach Zusatz von Natriumchlorid, Rhodanammonium und 20 *ccm* Äther-Alkoholgemisch auf Rotfärbung des letzteren titriert. Der Gehalt der Lösung an Schwefelsäure ergibt sich als Differenz dieser beiden Titrationsen.

Zur Bestimmung von  $\text{SO}_4$ -Ionen in Verchromungsbädern hat O. Macchia<sup>2)</sup> folgende Methode vorgeschlagen:

Zu 20 *ccm* der zu untersuchenden Lösung gibt man in einem Becherglas von 400 *ccm* Inhalt 20 *ccm* Eisessig und 3,2–3,5 g Weinsäurekrystalle, erwärmt langsam, um die Reduktion des Chromates einzuleiten, und fügt nach Beendigung derselben Hydroxylamin- oder Hydrazinchlorhydrat zu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Die Lösung verdünnt man nunmehr mit 150 *ccm* Wasser, kocht auf, fällt in der siedenden Lösung die Sulfat-Ionen als Bariumsulfat und erhitzt etwa 15 Minuten weiter. Nach zweistündigem Stehenlassen auf dem Wasserbad wird der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Über technisch-chemische Anwendungen der „Tautropfenmethode“ hat N. Fuchs<sup>3)</sup> berichtet. Der Verfasser bespricht vornehmlich die Oberflächenkondensation von Wasserdampf als ein empfindliches physikalisch-chemisches Untersuchungsmittel, indem es sehr häufig ist, dass aus der Menge der Tautropfen, ihrer Form, Grösse, Verdampfungsgeschwindigkeit und noch weiteren Merkmalen Schlüsse auf die Beschaffenheit des Materials gezogen werden können, auf dessen Oberfläche der Tau niedergeschlagen worden ist.

So sieht man beim Behauchen einer Paraffinoberfläche und deren mikroskopischer Beobachtung, dass je nach der Paraffinsorte ein grösserer oder kleinerer Teil der Tautropfen schnell verschwindet, dies sind die „normalen“ Tropfen, weitere ziehen sich zusammen, darauf hört jedoch deren Verdampfung infolge von Oberflächenerscheinungen unter Bildung von „stabilen“ Tropfen bald auf. Diese Erscheinung hängt eng mit dem Ölgehalt des Paraffins zusammen, indem mit steigendem Ölzusatz bei minderwertigen Paraffinsorten fast sämtliche Tautropfen stabil werden.

<sup>1)</sup> Keram. Rdsch. **38**, 700 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1321 (1931). — <sup>2)</sup> Industria chimica **5**, 1346 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 818 (1931). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 962 (1931).

Erdölparaffine geben bei gleichem Ölgehalt einen viel geringeren Effekt als Schiefer- und Braunkohlenteerparaffine.

Die Ursache der Taubildung wird folgendermaßen erklärt. Das zwischen den Paraffinkrystallen eingeschlossene Öl breitet sich, wenn es genügend capillaraktive Stoffe enthält, auf dem Wassertropfen vollständig aus. Diese Ölschicht enthält jedoch gleichzeitig Paraffin und bei der Verdampfung des Öls bildet sich eine äusserst dünne krystalline Paraffinschale, die für Wasserdampf nahezu undurchlässig ist. Beim Durchbrechen dieser Paraffinschale mittels eines dünnen Drahtes erhält man darauf eine sofortige Verdampfung des Wassertropfens.

Mittels eines Zerstäubers aufgetragene Wassertropfen zeigen sich im Gegensatz dazu viel weniger stabil als Tautropfen. Ferner ist der Effekt einer stabilen Taubildung um so grösser, je niedriger der Schmelzpunkt des Paraffins (d. h. je grösser seine Löslichkeit in Öl) und je zäher das Öl ist.

Dieses Verfahren stellt demnach eine sehr empfindliche Methode dar, um Paraffine auf ihren Ölgehalt zu prüfen.

Durch Vergleich der erhaltenen Beschläge mit solchen, die aus Paraffinen mit bekanntem Ölgehalt hergestellt sind, lässt sich diese Methode fernerhin angenähert auch für quantitative Bestimmungen verwenden. Die Genauigkeit der dabei erhaltenen Ergebnisse ist aus nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich.

| Paraffinsorte                 | Erstarrungs-<br>punkt ° C | % Ölgehalt              |            |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|------------|
|                               |                           | Refraktions-<br>methode | Taumethode |
| Refined Wax . . . . .         | 54                        | 0,09                    | 0,2—0,3    |
| Yellow crude Scale Wax . .    | 51                        | 1,65                    | 1,3—2,0    |
| Braunkohlenteerparaffin . .   | 49                        | —                       | 0,5—0,8    |
| Grosnij-Paraffin, weiss . . . | 54                        | 0,78                    | 0,8—1,2    |
| Grosnij-Paraffin, gelb . . .  | 53                        | 4,0                     | 2,7—4,0    |
| Indisches Paraffin . . . . .  | 60                        | —                       | < 0,2      |

In einzelnen Fällen kann ferner die Taumethode Hinweise auf den physikalischen Zustand des im Paraffin enthaltenen Öls geben, ferner lässt sich auf diesem Wege sehr genau die Temperatur ermitteln, bei der der pyrogenetische Paraffinzerfall unter Ölbildung beginnt.

Zahlreiche Mikrophotographien ergänzen die Abhandlung vorteilhaft.

Für die Bestimmung der Neutralöle in Phenolatlösungen hat K. Luts<sup>1)</sup> folgendes Verfahren entwickelt.

Ein aus zwei Gefässen bestehender Kolben, dessen unterer Teil 100 *ccm*, dessen nach einem graduierten Zwischenhals anschliessender oberer Teil etwa 200 *ccm* fasst, wird mit 25 *ccm* 15%iger Natronlauge, 75 *ccm* des zu

<sup>1)</sup> Tehnika Ajakiri 9, 170 (1930); durch Chem. Zentrbl. 102, I, 1210 (1931).

untersuchenden Phenolats und etwa 100 *ccm* Xylol gefüllt. Darauf wird der verschlossene Kolben in einem Thermostaten etwa 15 Minuten lang auf 50° erwärmt und die Phenolatlösung durch entsprechendes Wenden etwa 20mal gezwungen, aus dem kleineren unteren in das grössere obere Gefäß und umgekehrt wieder zurück zu laufen. Nunmehr wird zwecks Trennung der Schichten nochmals eine Stunde lang auf 50° erwärmt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach etwa 30 Minuten an dem graduerten Zwischenhals die Volumenabnahme der Phenolatlösung abgelesen. Die abgelesene Zahl, dividiert durch 0,75, ergibt die in der Phenolatlösung gelöste Neutralölmenge in Volumprozenten.

Das aus einem estnischen Brennschieferöl gewonnen Phenol besass ein Molekulargewicht von 304 und eine empirische Formel von  $C_{21}H_{28}O_{1.7}$ . Durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf dieses Phenol in alkalischer Lösung fand Polymerisation zu einer dicken klebrigen Masse statt.

Zwecks Klassifizierung von Säurecaseinen haben W. R. Mummery und F. Bishop<sup>1)</sup> folgende Löslichkeitsbestimmungsmethode ausgearbeitet.

2 g trockenes pulverisiertes Säurecasein werden in 12 *ccm* einer 2%igen Boraxlösung (20,833 g  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$  im l) etwa eine Stunde lang im Wasserbad unter zeitweiligem Schütteln digeriert, wonach das Casein vollständig in Lösung gegangen sein soll. Darauf füllt man mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* auf, entnimmt 1 *ccm* dieser Lösung und verdünnt wiederum mit 10 *ccm* Wasser. Darauf gibt man 5 *ccm* einer Bromthymolblaulösung zu und bestimmt die Wasserstoff-Ionen-Konzentration durch die Färbung des Indikators. Blaufärbung ( $p_H > 6,8$ ) bedeutet sehr gute, Grünfärbung ( $p_H = 6,4-6,8$ ) gute, Gelbfärbung ( $p_H < 6,4$ ) schlechte Löslichkeit des Säurecaseins.

Unvollständig lösliche Proben enthalten entweder Albumin (bei  $p_H > 6,4$ ) oder Casein ( $p_H < 6$ ). Bei einer Untersuchung von 230 Milchsäurecaseinproben wurden folgende Qualitäten festgestellt:

|           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| $p_H$ 7,0 | 1 Probe  | $p_H$ 6,7 | 96 Proben |
| „ 6,9     | 3 Proben | „ 6,6     | 87 „      |
| „ 6,8     | 31 „     | „ 6,5     | 12 „      |

H. C. Lockwood und S. Hayes<sup>2)</sup> haben eingehend über eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Bestimmung des Gelatiniervermögens von Agar und Gelatine berichtet und im einzelnen folgende Methoden vorgeschlagen:

*Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens.* 5 g der trockenen Gelatine werden in 100 *ccm* Wasser eingelegt; je nach 24 und 48 Stunden wird die zur Quellung aufgenommene Wassermenge vermittlels einer Torsionswaage bestimmt. Gute Gelatine soll nach 48 Stunden, wenn also die Quellung praktisch beendet ist, zumindest 100% Wasser aufnehmen. Bei Vergleichsversuchen sind Schichtdicke und Versuchstemperatur

<sup>1)</sup> Analyst **55**, 367 (1930). — <sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, 145 T (1931).



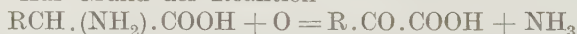
genau gleich zu halten, da der Quellungsgrad in starkem Maß von diesen beiden Faktoren abhängt.

*Bestimmung des Erweichungspunktes.* Zur Bestimmung des Erweichungspunktes wird ein Gallertkörper mit 5% Gelatinegehalt, der in einem cylindrischen Gefäß von 20 mm Durchmesser hergestellt ist, an einer Metallklammer befestigt, in langsame Schwingungen versetzt und in einem Luftbad, das von einem Wassermantel umgeben ist, mit einer Temperatursteigerung von 0,5° C/Min. erwärmt. Als Erweichungspunkt gilt die Temperatur des Fallens des ersten Tropfens.

Nach dieser Methode wurden für den Erweichungspunkt geringwertiger Gelatinesorten 24°, für denjenigen hochwertiger Qualitäten bis zu 34° festgestellt; die maximale Abweichung verschiedener Einzelbestimmungen betrug dabei  $\pm 0,5^\circ$ .

*Starrheitsprüfung.* Eine 5%ige Agarlösung wird in drei je 200 ccm fassende Bechergläser mit planparallelem Boden heiss eingefüllt; nach dem Erkalten wird jeweils die Höhe des erstarrten Gels in einem Apparat mittels einer Mikrometerschraube auf 0,01 mm genau gemessen. Darauf hebt man das Gel aus dem Glas heraus und misst die Höhe des infolge des Fehlens des seitlichen Halts etwas eingesunkenen Probekörpers wieder. Die prozentuale Abnahme der Höhe desselben steht im umgekehrten Verhältnis zu dessen Starrheit. Die Genauigkeit der so erhaltenen Ergebnisse bei Konstanthaltung von Konzentration und Temperatur betrug 0,3%. Für Agar wurde ein Schwinden der Höhe zu 10—12% festgestellt.

Zur Bestimmung der Seidenqualität im Seidengewebe hat D. Ongaro<sup>1)</sup> eine Methode beschrieben, die darauf beruht, dass Aminostickstoff nur in der reinen Seidefaser, nicht dagegen in den Zusätzen enthalten ist. Auf Grund der Reaktion



wurde mit Permanganat in alkalischer Lösung für den Aminostickstoffkoeffizienten von entfetteten Seidenkokonhüllen ein Durchschnittswert von 7,07, für Fibroin ein solcher von 6,292 (= 15,89%) ermittelt. Auf je 0,15 g Substanz wird zweckmäßig 1 g Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel zugegeben, höhere Permanganatmengen ergeben starke Schwankungen und Verluste.

Bei Kontrollversuchen mit verschiedenen Geweben sowohl bei der Bestimmung des Aminostickstoffs als auch des Gesamtstickstoffs wurden übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Wolle enthaltende Gewebe können nach dieser Methode nicht untersucht werden.

Zur Bestimmung der Aktivität von Peroxydase hat J. D. Guthrie<sup>2)</sup> die Verwendung von  $\alpha$ -Naphthol-p-phenylendiamin in alkalischer Lösung vorgeschlagen.

Als Reagens dient eine Citratpufferlösung, bestehend aus 21 g kryst. Citronensäure und 170 ccm n-Natriumhydroxydlösung im Liter, von der 200 ccm mit 1 g p-Phenylendiaminchlorhydrat und 20 ccm einer 4%igen

<sup>1)</sup> Giorn. di Chim. ind. ed appl. **13**, 159 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 515 (1931). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 242 (1931).

alkoholischen  $\alpha$ -Naphthollösung versetzt werden. Das Gemisch wird filtriert und ist daraufhin gebrauchsfertig.

25 *ccm* des frisch hergestellten Reagenses werden in einem 80 *ccm* fassenden Zentrifugierröhrchen bei 25° C mit 0.5—2,0 *ccm* des Peroxydase-enzym<sup>s</sup> versetzt und mit 5 *ccm* 0,05 n-Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Nach 10 Minuten langem Stehen fügt man zur Beendigung der Reaktion 5 *ccm* einer 0,1%igen wässrigen Lösung von Kaliumcyanid zu, versetzt mit 25 *ccm* Toluol, verschliesst gut mit einem Korken, schüttelt kräftig und zentrifugiert. Die klare Toluollösung, die das gebildete Indophenol enthält, wird colorimetrisch mit Standardlösungen verglichen.

Zur Herstellung der letzteren werden 100 *ccm* 2 n-Natriumsuperoxydlösung und 2 *ccm* einer 10%igen Lösung von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , mit 800 *ccm* des Reagenses vermischt, über Nacht stehen gelassen. Man filtriert vom ausgeschiedenen Indophenol ab und reinigt letzteres durch Umkrystallisation aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Toluol (1:1). Für die Standardlösungen werden 50 *mg* Indophenol in einem Alkohol-Toluol-Gemisch gelöst und mit weiterem Toluol im Verhältnis 1:1 verdünnt. Diese Lösung ist bei längerem Stehen beständig.

Eine weitere, ebenfalls gut geeignete Farbvergleichslösung stellt eine 0,2%ige Lösung von Jod in Chloroform dar.

Die Genauigkeit dieser colorimetrischen Methode wurde zu  $\pm 0,03 \text{ mg}$  Indophenol festgestellt.

H. Brückner.

### 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

L. Fresenius. W. Dehio.

**Literatur.** Friedrich v. Bruchhausen und Karl W. Rosenmund, Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Erster anorganischer Teil. Siebente neubearbeitete Auflage. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1933. Preis geb. RM. 108.—. Das Schmidtsche Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, dessen 1. Band der Verfasser in der 6. Auflage noch selbst bearbeitet hatte, beginnt nun in neuer Auflage, herausgegeben von F. v. Bruchhausen und K. W. Rosenmund, zu erscheinen. Es ist den Verfassern gelungen, den Umfang dieses 1. Bandes nur um rund 60 Seiten zu vermehren und überhaupt den Charakter des Buches unverändert zu lassen. Nach wie vor wird es seiner Aufgabe gerecht werden, dem Pharmazeuten praktisch brauchbare Antworten auf all die chemischen Einzelfragen zu geben, die die Tagesarbeit an ihn stellt und zugleich den Studierenden eingehend zu unterrichten. Mit dieser Feststellung soll nicht gesagt sein, dass nicht im einzelnen vieles geändert und verbessert wurde. Während man aber bei einem Lehrbuch der anorganischen Chemie dieses Umfangs heute sicherlich theoretische und physikochemische Gesichtspunkte weit mehr in den Vordergrund stellen und wohl auch versuchen würde, den ganzen

Stoff einheitlicher zusammenzufassen, erscheint im Hinblick auf die besonderen Aufgaben des so viel benutzten Schmidtschen Buches gerade das Beibehalten der früheren und bewährten Form verdienstlich. Bei der Neubearbeitung haben neben den beiden Herausgebern noch K. H. Bauer, Leipzig, A. Eberhard, Darmstadt, K. Feist, Göttingen, W. Herz†, Breslau, H. P. Kaufmann, Münster und C. A. Rojahn, Halle, mitgewirkt.

L. Fresenius.

**Zu den Reaktionen einiger Guajakolpräparate** teilt L. Ekkert<sup>1)</sup> mit, dass Guajakolcarbonat auch ohne vorherige Hydrolyse mit Eisenchloridlösung eine Grünfärbung gibt, denn wenn man eine Mischung von etwa 0,01 g Guajakolcarbonat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und 1 ccm Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, so tritt zunächst eine rötliche Färbung auf, die dann in Smaragdgrün übergeht. Dagegen gibt eine Lösung von 0,01 g Guajakolcarbonat in 0,5 ccm Weingeist mit Eisenchloridlösung nur eine Gelbfärbung. Eine ebensolche weingeistige Lösung, der man kein Eisenchlorid, sondern einen kleinen Tropfen Formaldehydlösung und 1 ccm Schwefelsäure zusetzt, gibt eine kirsch- bis rubinrote Färbung, die ebenso auch mit Duotal (Kreosotkohlenensäureester) eintritt. Beim Erhitzen von 0,01 g Guajakolcarbonat mit 1 ccm Schwefelsäure tritt eine tiefe blautichig-grüne Färbung auf.

Guajakol. 1. 0,1 g, in 0,5 ccm Weingeist gelöst, gibt mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine smaragdgrüne Färbung, die beim Unterschichten mit 1 ccm Schwefelsäure verblasst und einen grünen Farbring gibt, jedoch beim Umschütteln wieder auftritt.

2. 0,1 g Guajakol in 0,5 ccm Weingeist + 1 Tropfen Eisenchloridlösung gibt eine tiefblaue Färbung.

3. 0,01 g Guajakol + 1 Tropfen Eisenchloridlösung + 1 ccm Schwefelsäure wird sofort und ohne Erhitzen blaugrün.

4. 0,01 g Guajakol + 0,5 ccm Weingeist + 1 Tropfen Formaldehydlösung + 1 ccm Schwefelsäure gibt tiefe Violettfärbung.

Buchenholzkreosot. 1. 0,5 ccm einer Lösung von 2 Tropfen Kreosot in 10 ccm Weingeist geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung Grünfärbung. Nach dem Mischen mit 1 ccm Schwefelsäure färbt sich die Lösung wein-, rubin- bis granatrot.

2. 2 Tropfen Kreosot in 1 ccm Weingeist + 1 Tropfen Eisenchloridlösung geben eine tiefe Blaufärbung.

3. Weingeistige Kreosotlösung wird mit 1 Tropfen Formaldehyd und 1 ccm Schwefelsäure violett.

Kreosotal. Dasselbe verhält sich bei der Reaktion 1 fast ebenso wie Kreosot, nur wird die Lösung ohne Schwefelsäure hellgrün und bei der Reaktion 3 färbt sie sich mit Formaldehyd und Schwefelsäure leberrot.

Guajakolsulfosaures Kalium (Thiocol) wird in wässriger Lösung mit Eisenchloridlösung violettblau, nach Zusatz von Schwefelsäure blass grünlichgelb und erst beim Erhitzen smaragdgrün, doch variieren die

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle **73**, 504 (1932).

Farben je nach der Konzentration der Lösungen. Eine Mischung von 0.01 g des guajakolsulfosauren Salzes + 0.5 *ccm* Weingeist sowie 1 Tropfen Formaldehydlösung und 1 *ccm* Schwefelsäure wird sofort tief violettrot.

Kreosolsulfosaures Kalium färbt sich in wässriger Lösung mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung blau, auf Zugabe von 1 *ccm* Schwefelsäure rötlich und beim Erhitzen dunkelrot. In konzentrierter wässriger Lösung (0.05—0.1 g in 1 *ccm* Wasser) tritt mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung violettrote bis granatrote Färbung auf. Die weingeistige Lösung färbt sich mit Formaldehyd und Schwefelsäure, ebenso wie Guajakol, rot-violett.

W. Dehio.

Zur Bestimmung von o-Kresol in Handelskresolen geben F. M. Potter und H. B. Williams<sup>1)</sup> eine Methode an, die sich auf den Erstarrungspunkt der Verbindung von o-Kresol mit Cineol gründet und die umgekehrte Reaktion der von T. T. Cocking<sup>2)</sup> zur Bestimmung von Cineol in Eucalyptusöl angegebenen Methode darstellt. Eine genau abgewogene Menge der Kresolsäuren wird mit einer bestimmten Menge Cineol versetzt; dann wird der Erstarrungspunkt der Mischung bestimmt. Aus einer vorher ausgearbeiteten Kurventafel liest man den Gehalt an o-Kresol ab.

Zur Herstellung der Kurventafel benutzt man reines o-Kresol vom Erstarrungspunkt 30.95°. Die Reinheit desselben wird durch Vergleich mit einer Probe geprüft, die durch Zersetzung der o-Kresol-Cineol-Verbindung, nach Umkrystallisieren aus hellem Petroleum, gewonnen wird und einen Schmelzpunkt von 57° aufweist. Das Cineol soll einen Siedepunkt von 175.5—177.4° und einen Erstarrungspunkt von 1° besitzen.

Die Erstarrungspunkte verschiedener Mischungen zeigt folgende Tabelle:

| o-Kresol im Muster<br>% | Erstarrungspunkt der<br>o-Kresol-Cineolverbindung<br>° |
|-------------------------|--|
| 100                     | 55,7   |
| 95                      | 54,2   |
| 89,85                   | 52,5   |
| 80                      | 49,2   |
| 63,5                    | 42,8   |
| 50                      | 36,3   |
| 40                      | 30,3   |
| 12,5                    | annähernd 5  |

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes wird in einem Apparat ausgeführt, welcher aus einem Reagensglas von 1,90 *cm* Durchmesser und 12,7 *cm* Länge besteht; in diesem befindet sich die Mischung.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 59 T (1932). — <sup>2)</sup> Pharm. Journ. **105**, 81 (1920).



in die ein in  $1,10^0$  eingeteiltes Thermometer eintaucht. Das Reagensglas mit der Probe hängt in einem zweiten weiteren Reagensglas von 2,54 cm Durchmesser und 15 cm Länge, welches als Luftbad dient; beide Reagensgläser werden in ein, als Wasserbad dienendes Becherglas von etwa 400 cm Inhalt eingehängt. Ausser dem Thermometer geht durch den Stopfen des engeren Reagensglases noch ein unten zu einem Ring und oben wieder rechtwinklig gebogener Glasstab, der als Rührer dient.

In das innere Reagensglas gibt man 2,8 g des Musters und 4.0 g Cincol mittels einer fein ausgezogenen Pipette, da diese Einwage dem Molekularverhältnis der o-Kresol-Cineolverbindung entspricht. Dann erhitzt man das Wasser, bis die Temperatur der Mischung etwa  $15^0$  über dem Erstarrungspunkt liegt, und beobachtet unter häufigem Umrühren die Temperaturen. Die niedrigste Temperatur, die das Thermometer zeigt, bevor es wieder ansteigt, ist der Erstarrungspunkt. W. Dehio.

## 5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zur Charakterisierung von Blutflecken und zum Nachweis ihrer Identität bei der gerichtlichen Untersuchung veröffentlicht R. Marcille<sup>1)</sup> eine ausführliche Arbeit, in der er sich zuerst mit dem chemischen Nachweis der Blutflecken beschäftigt und manche praktischen Hinweise zur Ausführung der Reaktionen gibt. Zum Nachweis kommen zwei Reagenzien in Frage, und zwar 1. Phenolphthalin und 2. Guajakharzlösung. Das erste Reagens wird durch Lösen von 2 g Phenolphthalein in 20 g Kalilauge und 100 g destilliertem Wasser sowie durch Zugabe von 10 g Zinkstaub und nachfolgendes Erhitzen hergestellt. Die erhaltene Lösung wird noch heiss filtriert und in Flaschen mit Kautschukstopfen über feinen Zinkspänen aufbewahrt. Zu seiner Anwendung mischt man gleiche Volumina der zu untersuchenden Lösung und des Reagenses, verteilt die Mischung in zwei Reagensgläser und gibt in das eine 3 Tropfen einer Lösung von 10–12 Vol. % Perhydrol. Ist Blut vorhanden, so färbt sich die Lösung rot, welche Färbung man leicht erkennen kann. Das Reagens ist sehr empfindlich und reagiert auch noch mit sehr verdünnten Blutlösungen, doch ist es leider nicht spezifisch für Blut allein, sondern reagiert auch noch mit Spuren von Kupfer, sodass die Färbung auch noch mit destilliertem Wasser, welches in kupfernen Apparaten hergestellt worden ist, eintritt. Empfehlenswerter ist daher die Anwendung des zweiten Reagenses, der Guajaklösung, welche auch noch mit den kleinsten Blutmengen reagiert und ebenfalls leicht herzustellen ist, da sie eine einfache 10%ige alkoholische Lösung des Guajakharzes darstellt. Zum Gelingen der Reaktion muss der Lösung aber ein Oxydationsmittel zugesetzt werden: man benutzt häufig oxydiertes Terpentinöl, welches aber nicht immer gleich zusammengesetzt ist, während wässrige Perhydrollösungen wieder Harzausscheidungen bewirken, die die Reaktion verdecken können. Als sehr gut haben sich alkoholische Perhydrollösungen bewährt,

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 12, 433 (1932).

und zwar benutzt man am besten 1—2%ige Perhydrollösungen in 90%igem Alkohol oder man mischt offizinelles Wasserstoffsuperoxyd von 10 bis 12 Vol.° mit Alkohol im Verhältnis 10:100 und filtriert von einem etwa entstehenden Niederschlag ab.

Handelt es sich um Flecken auf Geweben, so befeuchtet man die fraglichen Stellen mit etwas Wasser und presst dieselben auf ein Stückchen trocknes, vierfach zusammengelegtes Filtrierpapier aus; ist der Flecken auf einem harten Gegenstand, so nimmt man mit einem mit Wasser befeuchteten Stückchen Filtrierpapier einen Abdruck, der, wenn es sich um Blut handelt, bräunlich erscheint; dann gibt man einen oder mehrere Tropfen der alkoholischen Guajakharzlösung, die man mit einem Glasstab der Flasche entnimmt, darauf und fügt das 4—5fache der alkoholischen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Handelt es sich um Blut, so erscheint sehr schnell, spätestens aber innerhalb 30 Sek., eine bläuliche Färbung.

Finden sich zahlreiche, aber schwache Flecken auf Geweben, so schneidet man kleine Partikelchen aus und führt mit ihnen die Reaktion durch. Bei sehr schwachen Flecken oder bei solchen, die infolge Alters unlöslich geworden sind, oder die man wegen des Farbstoffs der Gewebe oder der Appretur nicht auswaschen kann, ist diese Art des Nachweises die einzig mögliche. Ein Anfeuchten und Auspressen der Flecken beschleunigt die Reaktion und erhöht die Intensität derselben; ist das Auswaschen aber unvollständig gewesen, so tritt die Reaktion auch in der Umgebung der Flecken auf. Befinden sich die Flecken auf dunklem Gewebe, so lässt sich die Reaktion gut sichtbar machen, wenn man den Flecken anfeuchtet, ausdrückt, dann das Reagens draufgibt und für einen Überschuss an alkoholischer Wasserstoffperoxydlösung sorgt; dann legt man den Flecken auf geleimtes Papier und bringt ihn nach 5 Minuten zwischen 2 Stückchen vierfach zusammengelegtes Filtrierpapier, worauf man stark auspresst. Bei Gegenwart von Blut färbt sich das Filtrierpapier blau.

Die Reaktion tritt mit diesem Reagens noch ein, wenn sich das Blut nicht mehr spektroskopisch nachweisen lässt. Es wird allerdings behauptet, dass die Reaktion auch mit anderen Stoffen, wie Sperma, Schweiß, Speichel und Milch auftritt, doch geben nach den gemachten Erfahrungen Sperma und Schweiß die Reaktion nicht, ausserdem geben derartige Flecken beim Abdrücken keine bräunliche Färbung. Mit Blutserum tritt keine Reaktion ein, da das Reagens spezifisch für Hämoglobin ist. Auch andere Stoffe, als Fäkalien, Urin und verschiedene Fruchtsäfte, reagieren nicht, während frische Flecken von Artischocken, Spinat und Champignons die Reaktion gaben; da jedoch eingetrocknete Flecken nur eine negative Reaktion zeigten, so genügt es, die Flecken 5 Stunden bei 110—120° zu halten, um aus dem Ausfall der Reaktion zu ersehen, ob es sich um Blutflecken handelt oder nicht. Von allen geprüften Stoffen widerstanden nur Malzextrakte und Auszüge angekeimter Körner der Erhitzung auf 120°. Von Chemikalien reagieren Eisensalze, besonders bei Gegenwart von Säure ähnlich und können daher Irrtümer hervorrufen; es ist daher zweckmäßig, Rostflecken vorher auszuwaschen

oder mit Ammoniak zu behandeln, dann zu trocknen und die Reaktion auszuführen, welche in diesem Fall negativ ausfällt. Rost besitzt allerdings die Fähigkeit, Blutflecken zu zerstören.

Kupfersalze und peroxydhaltige Stoffe, wie Nitrocelluloseester, Celluloid u. a. reagieren mit Guajak schon vor Zugabe des Wasserstoff-superoxyds positiv.

Jodflecken lassen sich dadurch leicht von Blutflecken unterscheiden, dass sie durch Alkalien entfärbt werden.

Ist die Guajakreaktion auch nicht vollkommen einwandfrei und spezifisch für Blut, so ergänzt sie doch ganz bedeutend die gewöhnlichen Nachweisproben, wie die Herstellung von Häminkrystallen, die verschiedenen Absorptionsspektren und, was nur ausnahmsweise gelingt, die Auffindung von Blutkörperchen. Die Herstellung der Häminkrystalle ist sehr langwierig und umständlich, dagegen kann man leicht die charakteristischen Absorptionsspektren erhalten, wenn man sich eines Spektromikroskops bedient.

Zur Untersuchung schabt man ein wenig von dem Flecken auf einen Objektträger ab, feuchtet das Pulver mit einer 10%igen Lösung von Kaliumcarbonat an, gibt etwas trocknes, unverwittertes Natriumhyposulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) hinzu, bedeckt mit einem Deckgläschen und sorgt durch leichtes Andrücken für eine gute Durchfeuchtung der Probe. Dann zerdrückt man dieselbe und untersucht zuerst unter dem Mikroskop bei mittlerer Vergrößerung. Ist Blut zugegen, so färbt sich die Umgebung der Probe kirschrot, dann wechselt man das Okular und untersucht spektroskopisch auf die charakteristischen Absorptionsstreifen.

Weiter gibt der Verfasser auch noch ausführliche Erläuterungen zur Ausführung des serologischen Nachweises der betreffenden Blutart, auf die hier aber nur hingewiesen sei.

W. Dehio.

---

# Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure.

## II. Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Kobalts, Nickels und Kupfers.

Von

H. Funk und M. Ditt.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule München.

[Eingegangen am 12. April 1933.]

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, dass sich Zink und Cadmium sehr bequem in Form ihrer anthranilsauren Salze — sowohl gravimetrisch, als auch maßanalytisch — bestimmen lassen<sup>1)</sup>. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, lässt sich diese Methode auch vorteilhaft bei der Bestimmung des Kobalts, Nickels und Kupfers anwenden.

### Die Bestimmung des Kobalts.

Verdünnte Kobaltlösungen geben in der Hitze mit anthranilsaurem Alkali einen rosa gefärbten krystallinen Niederschlag von anthranilsaurem Kobalt, welcher aus sechsseitigen Blättchen besteht. Diese Reaktion ist ziemlich empfindlich. So geben z. B. 0,006 mg Co in 5 ccm Flüssigkeit mit 1 ccm einer 10%igen Lösung von anthranilsaurem Natrium nach dem Aufkochen und kurzem Stehen noch eine schwache, aber deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1:800000.

Zufolge Analyse hat das Salz die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ .

Die Kobaltbestimmung erfolgte durch Verglühen der Substanz (anfangs mit ganz kleiner Flamme und sehr vorsichtig, damit keine Verluste durch Versprühen eintreten). Das verbleibende Oxyd wurde im Wasserstoffstrom reduziert und das Metall nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom gewogen.

Einwage 0,3233 g. Gef. Co 0,0575 g, entspr. Co 17,79%

Einwage 0,4076 g. Gef. Co 0,0724 g, entspr. Co 17,76%.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas):

Einwage 0,2880 g. Gef.  $\text{N}_2$  19,12 ccm red., entspr. 8,30%  $\text{N}_2$ .

Die Theorie erfordert 17,80% Co und 8,46%  $\text{N}_2$ .

---

<sup>1)</sup> Diese Ztschrift. 91, 332 (1933).



Ausführung der Kobaltbestimmung. Die zu fällende Lösung soll keine freie Säure enthalten. Saure Lösungen werden zunächst neutralisiert<sup>1)</sup>, wie wir das bereits für die Bestimmung des Zinks beschrieben haben<sup>2)</sup>. Das Volumen der Lösung soll für 0,1 g Kobalt etwa 250 *ccm* betragen. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit 35 *ccm* 3%igem Reagens. Für kleinere Kobaltmengen verringert man das Volumen der Lösung und die Reagensmenge entsprechend. Nach der Fällung erhält man noch 5 Minuten in schwachem Sieden, lässt danach noch 5 bis 10 Minuten stehen und filtriert noch heiss durch einen Porzellanfiltertiegel. Man wäscht kalt mit einer Waschflüssigkeit, die man erhält, indem man 5 *ccm* des 3%igen Reagenses auf 100 *ccm* verdünnt. Zum Schluss wäscht man noch einige Male mit etwas Alkohol nach. Man trocknet  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 105–110°. Meist ist das Gewicht der Niederschläge bereits nach einmaligem Trocknen völlig konstant. Durch Multiplikation mit 0,17803 erhält man die gesuchte Menge Kobalt.

Da der Niederschlag von anthranilsaurem Kobalt im Gegensatz zu der bekannten Fällung mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol nicht voluminös ist, macht es keine Schwierigkeiten, Kobaltmengen von 0,1 g oder auch darüber zu bestimmen.

Zur Herstellung der zu den unten folgenden Analysen benutzten Kobaltlösung gingen wir von Kobaltnitrat (nickelfrei p. a.) aus. Aus einer ziemlich konzentrierten Lösung dieses Salzes wurde mit reiner Oxalsäure Kobaltoxalat gefällt, nach dem Absaugen und Auswaschen getrocknet und verglüht. Das nach längerem, starken Glühen verbleibende Oxydgemisch wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert. Von dem so hergestellten Kobalt wurden 5,6830 g in verdünnter Salpetersäure gelöst; die Stickoxyde wurden durch Erhitzen möglichst entfernt. Ein geringer Überschuss der Säure wurde mit Soda neutralisiert. Dann wurde mit verdünnter Essigsäure schwach sauer gemacht und zum Liter aufgefüllt. Dementsprechend enthielten 10 *ccm* dieser Lösung 0,05683 g Kobalt.

| Gegeben Co | Co-Anthranilat<br>Auswage | Gefunden Co | Differenz |
|------------|---------------------------|-------------|-----------|
| <i>g</i>   | <i>g</i>                  | <i>g</i>    | <i>mg</i> |
| 0,1137     | 0,6372                    | 0,1135      | — 0,2     |
| 0,0568     | 0,3186                    | 0,0567      | — 0,1     |
| 0,0341     | 0,1910                    | 0,0340      | — 0,1     |
| 0,0284     | 0,1597                    | 0,0284      | 0,0       |
| 0,0114     | 0,0638                    | 0,0114      | 0,0       |

<sup>1)</sup> Grössere Mengen freier Säure werden am besten durch Abdampfen entfernt.

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **91**, 332 (1933). Dasselbst auch Näheres über die Herstellung des Reagenses.

Alkali- und besonders Ammonsalze erhöhen die Löslichkeit des Kobaltsalzes etwas. Die dadurch entstehenden negativen Fehler halten sich aber in mäßigen Grenzen, wenn die oben angegebenen Fällungsbedingungen (Volumen und Reagensmenge) annähernd eingehalten werden:

| Zugefügt                         | Gegeben<br>Co<br><i>g</i> | Auswage<br><i>g</i> | Gefunden<br>Co<br><i>g</i> | Differenz<br><i>mg</i> |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|------------------------|
| 3 g KNO <sub>3</sub> . . . . .   | 0,0284                    | 0,1593              | 0,0284                     | 0,0                    |
| 3 g KCl . . . . .                | „                         | 0,1589              | 0,0283                     | — 0,1                  |
| 3 g NaCl . . . . .               | „                         | 0,1586              | 0,0282                     | — 0,2                  |
| 3 g NH <sub>4</sub> Cl . . . . . | „                         | 0,1582              | 0,0282                     | — 0,2                  |

Die Bestimmung des Kobalts kann auch bei Gegenwart von Erdalkalien ausgeführt werden. Bei Gegenwart von Barium kann man genau so verfahren, wie bei einer einfachen Kobaltbestimmung. Bei Gegenwart von Calcium oder Magnesium ist es zweckmäßig, aus einem grösseren Flüssigkeitsvolumen zu fällen.

Bei Gegenwart von Magnesium erhält man trotzdem stets etwas zu hohe Resultate.

| Gegeben<br>Co<br><i>g</i> | Auswage<br><i>g</i> | Gefunden<br>Co<br><i>g</i> | Differenz<br><i>mg</i> | Bestimmt in<br>Gegenwart von |
|---------------------------|---------------------|----------------------------|------------------------|------------------------------|
| 0,0284                    | 0,1596              | 0,0284                     | 0,0                    | 0,0660 g Ba                  |
| 0,0114                    | 0,0641              | 0,0114                     | 0,0                    | 0,1100 g Ba                  |
| 0,0284                    | 0,1590              | 0,0283                     | — 0,1                  | 0,0800 g Ca                  |
| 0,0284                    | 0,1609              | 0,0286                     | + 0,2                  | 0,0928 g Mg                  |
| 0,0284                    | 0,1620              | 0,0288                     | + 0,4                  | 0,0928 g Mg                  |

Die maßanalytische Bestimmung des Kobalts wird in derselben Weise ausgeführt, wie wir das seinerzeit für Zink und Cadmium beschrieben haben<sup>1)</sup>. Da einem Molekül anthranilsaurem Kobalt 8 Atome Brom entsprechen, so zeigt 1 *ccm* 0,1 n-KBrO<sub>3</sub>-Lösung 0,7368 *mg* Kobalt an.

| Gegeben<br>Co<br><i>mg</i> | Gebraucht<br>0,1 n-KBrO <sub>3</sub> -<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Gefunden<br>Co<br><i>mg</i> | Differenz<br><i>mg</i> |
|----------------------------|--|-----------------------------|------------------------|
| 28,4                       | 38,25  | 28,2                        | — 0,2                  |
| 16,88                      | 22,95  | 16,91                       | + 0,03                 |
| 16,19                      | 21,95  | 16,17                       | — 0,02                 |
| 9,07                       | 12,31  | 9,07                        | 0,00                   |
| 9,07                       | 12,37  | 9,11                        | + 0,04                 |
| 3,63                       | 4,96   | 3,65                        | + 0,02                 |

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 91, 332 (1933).

Diese maßanalytische Bestimmung des Kobalts ist — besonders bei kleineren Mengen — sehr bequem und in kürzester Zeit ausführbar.

### Die Bestimmung des Nickels.

Verdünnte Nickellösungen geben in der Hitze mit anthranilsaurem Alkali einen hell blaugrünen krystallinen Niederschlag von anthranilsaurem Nickel. Diese Reaktion ist nicht so empfindlich wie die entsprechende Fällung des Kobalts. Es geben z. B. 0,0112 *mg* Nickel in 5 *ccm* mit 1 *ccm* einer 10%igen Lösung von anthranilsaurem Natrium nach dem Aufkochen und 5 Minuten langen Stehen noch eine schwache, aber deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1:445000.

Zufolge Analyse hat das Salz die Formel  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ . Das Nickel wurde mit Dimethylglyoxim bestimmt (Substanz bei 105—110° getrocknet).

Einwage 0,2441 *g*, Auswage 0,2118 *g*, entspr. 17,63% Ni.

Einwage 0,3096 *g*, Auswage 0,2694 *g*, entspr. 17,68% Ni.

Stickstoffbestimmung: Einwage 0,2850 *g*. Gef.  $\text{N}_2$  19,21 *ccm* red., entspr. 8,43%  $\text{N}_2$ . — Die Theorie erfordert 17,74% Ni und 8,47%  $\text{N}_2$ .

Ausführung der Nickelbestimmung. Das Volumen der neutralen oder allenfalls ganz schwach essigsauen Lösung soll für 0,1 *g* Nickel etwa 300 *ccm* betragen. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit 25 *ccm* 3%igem Reagens, das man unter Umschwenken zutropfen lässt. Wenn alles zugetropft ist, erhält man noch 5 Minuten in schwachem Sieden. Nachdem die Flüssigkeit 10 Minuten gestanden hat, filtriert man durch einen Porzellanfildertiegel und wäscht kalt mit einer Waschflüssigkeit, die man durch Verdünnen von 5 *ccm* 3%igem Reagens auf 100 *ccm* erhält. Zum Schluss wäscht man einige Male mit etwas Alkohol nach und trocknet schliesslich  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 105—110°. Durch Multiplikation der Auswage mit 0,17742 erhält man die gesuchte Menge Nickel. Im Gegensatz zu der bekannten Fällung mit Dimethylglyoxim ist dieser Niederschlag nicht voluminös.

Die bei den folgenden Analysen benutzte Nickellösung wurde in ähnlicher Weise bereitet wie die Kobaltlösung. Aus einer Lösung von Nickelnitrat (kobaltfrei p. a.) wurde mit reiner Oxalsäure Nickeloxalat gefällt; dieses wurde ausgewaschen, getrocknet und verglüht. Das Oxydgemisch wurde im Wasserstoffstrom reduziert. Von dem so erhaltenen Nickel wurden 3,5267 *g* in Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde weiter behandelt wie die Kobaltlösung und zum Liter aufgefüllt. Dementsprechend enthielten 10 *ccm* dieser Lösung 0,03527 *g* Nickel. Diese Lösung wurde ausserdem noch durch eine Gehaltsbestimmung mit Dimethyl-

glyoxim nach P. Nuka<sup>1)</sup> kontrolliert, wobei der aus der Einwage berechnete Wert durchaus bestätigt wurde.

| Gegeben Ni<br><i>g</i> | Ni-Anthranilat<br>Auswage | Gefunden Ni<br><i>g</i> | Differenz<br><i>mg</i> |
|------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|
| 0,07053                | 0,3973                    | 0,07049                 | — 0,04                 |
| 0,03527                | 0,1990                    | 0,03530                 | + 0,03                 |
| 0,01763                | 0,0997                    | 0,01769                 | + 0,06                 |
| 0,00705                | 0,0398                    | 0,00706                 | + 0,01                 |

Die maßanalytische Bestimmung des Nickels erfolgt in der seinerzeit für Zink und Cadmium beschriebenen Weise. Da sich das Nickelsalz in verdünnter Salzsäure schwer löst, ist es zweckmäßiger, das Salz in heisser starker Säure zu lösen und dann entsprechend zu verdünnen. Da einem Molekül anthranilsaurem Nickel 8 Atome Brom entsprechen, so zeigt 1 *ccm* 0,1 n-KBrO<sub>3</sub>-Lösung 0,7336 *mg* Nickel an.

| Gegeben<br>Ni<br><i>mg</i> | Gebraucht<br>0,1 n-KBrO <sub>3</sub> -<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Gefunden<br>Ni<br><i>mg</i> | Differenz<br><i>mg</i> |
|----------------------------|--|-----------------------------|------------------------|
| 0,07054                    | 96,00  | 0,07043                     | — 0,11                 |
| 0,03527                    | 48,10  | 0,03530                     | + 0,03                 |
| 0,01882                    | 25,65  | 0,01882                     | 0,00                   |
| 0,00862                    | 11,82  | 0,00867                     | + 0,05                 |
| 0,00522                    | 7,15   | 0,00525                     | + 0,03                 |

### Die Bestimmung des Kupfers.

Selbst sehr verdünnte Lösungen von Kupfersalzen geben bereits in der Kälte mit anthranilsaurem Alkali einen grün gefärbten, krystallinen Niederschlag von anthranilsaurem Kupfer. Dieses Salz krystallisiert ebenfalls in sechsseitigen Blättchen, die man aber nur bei Fällung aus sehr verdünnter Lösung gut ausgebildet erhält. Andernfalls entstehen sternchenförmige Gebilde.

Diese Fällungsreaktion ist sehr empfindlich. So geben z. B. 0,05 *mg* Kupfer in 5 *ccm* mit 5 Tropfen einer 10%igen Lösung von anthranilsaurem Natrium noch sofort eine Fällung. Selbst 0,005 *mg* Kupfer in 5 *ccm* geben mit 0,5 *ccm* des gleichen Reagenses nach 15—20 Minuten noch eine schwache, aber deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1 : 1000000.

Wie die Analyse zeigt, hat das Salz die Zusammensetzung



<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 91, 29 (1933).



Die Bestimmung des Kupfers erfolgte auf bromometrischem Weg<sup>1)</sup>.

Einwage (Subst. bei 105—110° getrocknet): 0,2139 g. Gebr. 0,1 n-Bromlösung 57,52 ccm, entspr. 18,99% Cu. Einwage 0,1183 g. Gebr. 0,1 n-Br-Lösung 31,32 ccm, entspr. 18,70% Cu. Stickstoffbestimmung Einwage 0,2322 g. Gef. N<sub>2</sub> 15,45 ccm red., entspr. 8,32% N<sub>2</sub>. — Die Theorie erfordert 18,94% Cu und 8,35% N<sub>2</sub>.

Ausführung der Kupferbestimmung. Die neutrale oder ganz schwach essigsäure Lösung wird verdünnt, und zwar für 50 mg Kupfer auf etwa 200 ccm. Man erhitzt bis zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme und fällt mit 3%igem Reagens, wovon man auf 50 mg Kupfer etwa 12,5 ccm verwendet. Nachdem die Flüssigkeit einige Minuten gestanden und sich die Hauptmenge des Niederschlages etwas abgesetzt hat, wird heiss durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert. Man wäscht mit heissem Wasser aus, dem man 1—2 ccm Reagens auf 100 ccm zusetzt. Zum Schluss wäscht man einige Male mit etwas Alkohol nach. Man trocknet ½ Stunde bei 105—110°. Durch Multiplikation der Auswage mit 0,18938 erhält man die gesuchte Menge Kupfer.

Zur Herstellung der für die folgenden Analysen benutzten Kupferlösung wurde zunächst durch Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung (CuSO<sub>4</sub> p. a.) reines Elektrolytkupfer hergestellt. Hiervon lösten wir 6,5576 g in Salpetersäure, neutralisierten den geringen Überschuss der Säure mit Soda, säuerten ganz schwach mit Essigsäure an und füllten zum Liter auf. 10 ccm dieser Lösung enthielten demnach 65,58 mg Kupfer.

| Gegeben Cu<br>g | Cu-Anthranilat<br>Auswage | Gefunden Cu<br>g | Differenz<br>mg |
|-----------------|---------------------------|------------------|-----------------|
| 0,09837         | 0,5196                    | 0,09840          | + 0,03          |
| 0,06558         | 0,3465                    | 0,06562          | + 0,04          |
| 0,06558         | 0,3462                    | 0,06556          | — 0,02          |
| 0,03279         | 0,1738                    | 0,03291          | + 0,12          |
| 0,03279         | 0,1731                    | 0,03278          | — 0,01          |
| 0,01312         | 0,0690                    | 0,01307          | — 0,05          |

Die obigen Analysen zeigen, dass diese Bestimmung ausserordentlich genau ist. Die Resultate werden auch durch die Anwesenheit mäßiger Mengen von Ammon- oder Alkalichlorid nicht beeinflusst:

| Zugefügt                         | Gegeben<br>Cu<br>g | Auswage<br>g | Gefunden<br>Cu<br>g | Differenz<br>mg |
|----------------------------------|--------------------|--------------|---------------------|-----------------|
| 3 g NH <sub>4</sub> Cl . . . . . | 0,06558            | 0,3462       | 0,06556             | — 0,02          |
| 3 g NaCl . . . . .               | 0,06558            | 0,3465       | 0,06562             | + 0,04          |

<sup>1)</sup> F. Oberhauser, Ztschrft. f. anorg. Chem. **144**, 257 (1925); vergl. auch diese Ztschrft. **82**, 365 (1930).

Auch bei Gegenwart von Erdalkalien ist diese Bestimmung ausführbar:

| Gegeben<br>Cu<br><i>g</i> | Gefunden<br>Cu<br><i>g</i> | Differenz<br><i>mg</i> | Bestimmung<br>in Gegenwart<br>von |
|---------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 0,03279                   | 0,03286                    | + 0,07                 | 0,1116 <i>g</i> Mg                |
| 0,03279                   | 0,03280                    | + 0,01                 | 0,1113 <i>g</i> Ca                |
| 0,03279                   | 0,03280                    | + 0,01                 | 0,1100 <i>g</i> Ba                |

### Die maßanalytische Bestimmung des Kupfers.

Die maßanalytische Bestimmung des Kupfers erfolgt, indem man das ausgewaschene Kupfersalz in 4 n-Salzsäure löst und mit Bromid-Bromat titriert. Anstatt den geringen Bromüberschuss nach Zugabe von Jodkalium mit Thiosulfat zurückzumessen, fanden wir es in diesem Fall, wo auch noch eine Einwirkung des Cu(2)-Salzes auf das Jodkalium stattfindet, bequemer, diesen Überschuss mit arseniger Säure zurückzutitrieren. — Hat man also mit Bromid-Bromat titriert, bis der Indikator eben nach Gelb umschlägt, so gibt man etwas eingestellte As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und darauf nochmals etwas Indikator zu und titriert nun mit Bromid-Bromat aus. Der Endpunkt ist erreicht, wenn der Indikator nach Grün umschlägt. 1 *ccm* 0,1 n-KBrO<sub>3</sub>-Lösung entspricht 0,7946 *mg* Kupfer.

| Gegeben<br>Cu<br><i>g</i> | Gebraucht<br>0,1 n-KBrO <sub>3</sub> -<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Gefunden<br>Cu<br><i>g</i> | Differenz<br><i>mg</i> |
|---------------------------|--|----------------------------|------------------------|
| 0,0656                    | 82,70  | 0,0657                     | + 0,1                  |
| 0,0332                    | 41,75  | 0,0332                     | 0,0                    |
| 0,0208                    | 26,20  | 0,0208                     | 0,0                    |
| 0,0131                    | 16,55  | 0,0132                     | + 0,1                  |
| 0,0093                    | 11,70  | 0,0093                     | 0,0                    |

### Zusammenfassung.

Die oben beschriebene Methode gestattet es, die genannten Metalle rasch und mit beachtenswerter Genauigkeit zu bestimmen. Infolge der günstigen Auswagen, die das 5—6fache der vorhandenen Metallmenge betragen, sowie der günstigen Umrechnungsfaktoren bei der maßanalytischen Bestimmung, kann man auch verhältnismäßig kleine Mengen mit durchaus hinreichender Genauigkeit ermitteln. Die Niederschläge lassen sich sehr leicht filtrieren, zumal, wenn man ein scharfes Festsaugen während der Filtration durch rechtzeitiges Nachgießen vermeidet.

## Maßanalytische Bestimmung von Blei nach dem Nickeldioxyd-Arsenitverfahren.

Von

R. Lang und J. Zveřina.

[Eingegangen am 22. April 1933.]

R. Lang<sup>1)</sup> hat gelegentlich der Bestimmung von Mangan nach dem Nickeldioxyd-Arsenit-Verfahren auf die Möglichkeit hingewiesen, auch Blei nach diesem Verfahren bestimmen zu können. Während nun Mn(2)-Salz bei erschöpfender Oxydation mit höheren Nickeloxyden in Permanganat übergeht, erhält man aus Bleisalz bei der gleichen Behandlung Bleidioxyd, und zwar, da die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur vonstatten geht, in fein verteilter, sehr reaktionsfähiger Form. Der Oxydationswert des derart gewonnenen Bleidioxyds lässt sich, ohne dass man dasselbe abfiltriert, sehr einfach mit Hilfe von arseniger Säure ermitteln. Diese wird entweder im Überschuss bis zur Auflösung des Bleidioxyds zugesetzt und hierauf mit Permanganat nach dem jodkatalytischen Verfahren<sup>2)</sup> zurücktitriert oder aber man titriert direkt mit arseniger Säure nach Zusatz von Manganosalz, Salzsäure und einer Jodspur unter potentiometrischer Kontrolle. Alle Reaktionen vollziehen sich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Es sei gleich hervorgehoben, dass die voranstehend in ihren Grundlagen skizzierte Methode zur Bleibestimmung kein ganz genaues, wohl aber ein brauchbares Schnellverfahren ist, um in kürzester Zeit zu guten Ergebnissen zu gelangen. Im folgenden geben wir die zur Ausführung des Verfahrens nötigen Richtlinien an und berichten über die mit demselben gemachten Erfahrungen.

### Bestimmung von Blei in reiner Bleisalzlösung.

#### a) Restverfahren.

Zu den Versuchen wurde eine 0,05 m-Bleinitratlösung verwendet, deren Bleigehalt man elektrolytisch ermittelte, indem man in bekannter Weise das Blei anodisch als  $\text{PbO}_2$  an einer matten Platin- oder Platinschale abschied und nach schwachem Glühen als  $\text{PbO}$  wog. Die betreffenden analytischen Daten enthält die Tabelle 1 (S. 249).

Die Bleinitratlösung enthielt danach im Mittel in 50 g Lösung 0,5095 g Blei. Dieser Wert wurde den volumetrischen Versuchen zugrunde gelegt.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **158**, 370 (1926); vergl. diese Ztschrft. **84**, 135 (1931).

<sup>2)</sup> R. Lang, Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 197 (1926); diese Ztschrft. **85**, 176 (1931).

Tabelle 1.

| Versuch<br>Nr. | Angewendet<br>Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung<br>im leeren Raum<br><i>g</i> | Erhalten<br>PbO<br><i>g</i> | Entspr. Pb<br><i>g</i> | Berechnet auf 50 g<br>Lösung Pb<br><i>g</i> |
|----------------|---|-----------------------------|------------------------|---|
| 1              | 41,9865   | 0,4604                      | 0,4274                 | 0,5090                                      |
| 2              | 42,0608   | 0,4617                      | 0,4286                 | 0,5094                                      |
| 3              | 40,3716   | 0,4431                      | 0,4113                 | 0,5094                                      |
| 4              | 42,5014   | 0,4672                      | 0,4337                 | 0,5102                                      |

Nach einigen Vorversuchen, die wir zwecks Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen ausführten, gelangten wir zu folgender Vorschrift für die volumetrische Bleibestimmung: Die neutrale Bleinitratlösung von etwa 50 *ccm* Volumen, oder das zur Analyse gelangende Bleisulfat, bis 0,45 *g* Blei enthaltend, versetzt man mit 20–25 *ccm* chloridfreier 2,5 *n*-Natronlauge, sodann mit 20 *ccm* praktisch kobaltfreier Nickelnitratlösung [135 *g* krystallisiertes Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>1)</sup> im Liter enthaltend] und 2 *g* gelöstem, möglichst ammonsalzfreien Kaliumpersulfat. Hierauf wird während 1–2 Minuten öfter umgeschwenkt. Dann gibt man 60–80 *ccm* verdünnter, stickoxydfreier Salpetersäure (1:1) hinzu, und zwar so, dass die erste Hälfte dieser Flüssigkeitsmenge langsam, am besten aus einer Bürette mit einer Zuflussgeschwindigkeit von etwa 5 Tropfen in der Sekunde, die zweite Hälfte rasch zugesetzt wird. Nach 2 Minuten, welche Zeit hinreicht, um den sicheren Zerfall der Nickeloxyde zu gewährleisten, lässt man 0,1 *n*-Arsenitlösung bis zur völligen Reduktion des Bleidioxys einfließen, fügt 10 *ccm* Salzsäure (1:1), dann 1 Tropfen 0,005 *m*-Kaliumjodatlösung hinzu und titriert mit 0,1 *n*-KMnO<sub>4</sub>-Lösung zurück.

Gemäß dieser Arbeitsweise wurden die Versuche der Tabelle 2 (S. 250) ausgeführt. Die Arsenitlösung war potentiometrisch auf reines Kaliumbichromat<sup>2)</sup> und das Permanganat sodann gegen die Arsenitlösung gestellt worden.

In Spalte 6 und 7 der Tabelle sind die maßanalytisch gefundenen und die auf Grund der Elektroanalyse berechneten Bleiwerte einander gegenübergestellt. Spalte 8 enthält den relativen Fehler, der um den Mittelwert – 0,96% schwankt. Bei der Berechnung des Mittels wurde der Versuch Nr. 5 nicht berücksichtigt, bei dem wegen der zu geringen Bleimenge schon die Ablesefehler den prozentualen übersteigen können. Der methodische Fehler von rund – 1% ist, da ja Bleiverluste nicht in

1) Ein Mercksches Präparat „zur Analyse“ oder ein Kahlbaumsches „kobaltfrei“ ist von der geforderten Reinheit.

2) R. Lang und J. Zveřina, Ztschrift. f. Elektrochem. 34, 364 (1928).



Tabelle 2.

| 1              | 2                                 | 3  | 4     | 5  | 6                   | 7                    | 8           | 9                                | 10          |
|----------------|-----------------------------------|--|-------|--|---------------------|----------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| Versuch<br>Nr. | Einwäge<br>im leeren<br>Raum<br>g | Verbraucht*<br>0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3$ - 0,1 n $\text{KMnO}_4$<br>Lösung ccm |       | Verbleiben<br>0,1 n $\text{As}_2\text{O}_3$ -<br>Lösung<br>ccm | Gefunden<br>Pb<br>g | Berechnet<br>Pb<br>g | Fehler<br>% | Gefunden<br>Pb<br>empirisch<br>g | Fehler<br>g |
| 5              | 5,8843                            | 16,21  | 10,45 | 5,76   | 0,0597              | 0,0599               | - 0,33      | 0,0602                           | + 0,0003    |
| 6              | 10,6288                           | 21,02  | 10,66 | 10,36  | 0,1073              | 0,1083               | - 0,92      | 0,1084                           | + 0,0001    |
| 7              | 15,9580                           | 27,17  | 11,59 | 15,58  | 0,1614              | 0,1626               | - 0,74      | 0,1630                           | + 0,0004    |
| 8              | 20,5363                           | 31,11  | 11,05 | 20,06  | 0,2078              | 0,2082               | - 0,67      | 0,2098                           | + 0,0006    |
| 9              | 20,3008                           | 30,92  | 11,20 | 19,72  | 0,2043              | 0,2068               | - 1,21      | 0,2063                           | - 0,0005    |
| 10             | 18,9353                           | 31,41  | 12,96 | 18,45  | 0,1912              | 0,1929               | - 0,88      | 0,1930                           | + 0,0001    |
| 11             | 20,4915                           | 31,04  | 11,15 | 19,89  | 0,2061              | 0,2088               | - 1,29      | 0,2080                           | - 0,0008    |
| 12             | 20,3537                           | 31,14  | 11,32 | 19,82  | 0,2053              | 0,2074               | - 1,01      | 0,2073                           | - 0,0001    |
| 13             | 20,2085                           | 31,11  | 11,48 | 19,63  | 0,2035              | 0,2059               | - 1,17      | 0,2053                           | - 0,0006    |
| 14             | 25,0408                           | 36,09  | 11,62 | 24,47  | 0,2535              | 0,2551               | - 0,63      | 0,2560                           | + 0,0009    |
| 15             | 25,2177                           | 36,67  | 12,18 | 24,49  | 0,2537              | 0,2569               | - 1,25      | 0,2562                           | - 0,0007    |
| 16             | 30,5072                           | 41,49  | 11,81 | 29,68  | 0,3075              | 0,3108               | - 1,06      | 0,3105                           | - 0,0003    |
| 17             | 30,5875                           | 41,71  | 11,91 | 29,80  | 0,3087              | 0,3116               | - 0,93      | 0,3127                           | + 0,0011    |
| 18             | 35,3009                           | 47,18  | 12,72 | 34,46  | 0,3570              | 0,3596               | - 0,72      | 0,3605                           | + 0,0009    |
| 19             | 40,2185                           | 49,54  | 10,40 | 39,14  | 0,4055              | 0,4097               | - 1,03      | 0,4094                           | - 0,0003    |

Frage kommen, darauf zurückzuführen, dass der Oxydationswert des Bleidioxyds nicht vollständig erreicht wird. Zwecks Ausschaltung des methodischen Fehlers ist ein empirisches Reaktionsgewicht in Rechnung zu setzen, das sich nach der Beziehung

$$x - \frac{x \cdot 0,96}{100} = 10,36^1)$$

zu  $x = 10,46$  g Blei für 1 l 0,1 n-Arsenitlösung ergibt. Spalte 9 enthält die gefundenen Bleiwerte unter Benutzung dieses Reaktionsgewichtes und Spalte 10 die sich nun ergebenden Differenzen gegen die elektrolytischen Werte in g.

Diese Differenzen können namentlich bei grösseren Bleimengen den Betrag von  $\pm 0,1$  ccm 0,1 n-Arsenitlösung erreichen, sind also nicht grösser als die, welche bei den gebräuchlichen Methoden der Bestimmung von Mangan als Mangandioxyd vorkommen. Bei derartigen Dioxydfällungen ist ja im allgemeinen eine unbedingte Konstanz des Oxydationswertes nicht zu erwarten. Will man die Bleibestimmung sicher auf 0,1% genau ausführen, dann muss man, unter Berücksichtigung des möglichen Fehlers von 1 mg Pb, eine Einwage von 1 g Substanz wählen. Tatsächlich haben wir in den meisten Fällen, wofür wir später auch einige praktische Belege folgen lassen, noch bei Einwagen von 0,5 bis 0,3 g (bezogen auf diese) eine Genauigkeit von 0,1% erreicht.

Zur Kontrolle der Methode haben wir Blei in reinem Bleisulfat bestimmt. Wir stellten Bleisulfat durch Fällen von Bleinitratlösung mit verdünnter Schwefelsäure dar, filtrierten durch ein Tonfilter, wuschen das Präparat und trockneten es bei 300° bis zur Gewichtskonstanz. Rund 0,5 g des Bleisulfats lösten wir in 20 ccm 2,5 n-Natronlauge und verfahren weiter, wie in der Arbeitsvorschrift angegeben. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 3. Der Fehler beträgt höchstens  $-0,1\%$  der Einwage.

Tabelle 3.

| Versuch Nr. | Angewendet<br>PbSO <sub>4</sub><br>g | Verbraucht   |   | Verbleiben<br>0,1 n-<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br>ccm | Ge-<br>funden*)<br>Pb g | Be-<br>rechnet<br>Pb g | Fehler  |                  |
|-------------|--------------------------------------|--|---|---|-------------------------|------------------------|---------|------------------|
|             |                                      | 0,1 n-<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung | 0,1 n-<br>KMnO <sub>4</sub> -<br>Lösung ccm |   |                         |                        | g       | % der<br>Einwage |
| 20          | 0,5006                               | 43,97  | 11,30                                       | 32,67   | 0,3417                  | 0,3420                 | -0,0003 | -0,06            |
| 21          | 0,5001                               | 40,85  | 8,21  | 32,64   | 0,3414                  | 0,3417                 | -0,0003 | -0,06            |
| 22          | 0,5006                               | 41,26  | 8,59  | 32,67   | 0,3417                  | 0,3420                 | -0,0003 | -0,06            |
| 23          | 0,5008                               | 41,25  | 8,59  | 32,66   | 0,3416                  | 0,3421                 | -0,0005 | -0,10            |

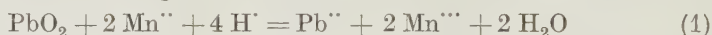
\*) Mit Benutzung des empirischen Gewichtes 10,46.

1)  $103,6 = \frac{1}{2}$  vom Atomgewicht des Bleis.

Wir haben auch mehrfache Abänderungen des Verfahrens in einigen Versuchsreihen nachgeprüft und möchten hierzu folgendes anführen. Eine Erhöhung der Alkalität, verbunden mit langer Oxydationsdauer im alkalischen Medium, hat keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Dies bestätigten Versuche, in denen die Laugenkonzentration auf das 2—5fache und die Einwirkungsdauer der höheren Nickeloxyde auf 15 Minuten gesteigert wurden. Auch eine andere Reihenfolge im Reagenzienzusatz, z. B. zuerst Nickelsalzlösung, dann Lauge usw., ferner eine Vermehrung der Nickelsalzmenge oder des Persulfats oder beider ist ohne Einfluss. Das Zutropfen der Salpetersäure, durchweg ganz langsam ausgeführt (1 Tropfen je Sekunde), führt zu keinen anderen Resultaten. Säuert man mit Salpetersäure auf einmal an, dann kann der Fehler bei grösseren Bleimengen unter Umständen etwas grösser werden. Wir haben deswegen in der angegebenen Arbeitsvorschrift allmähliches Ansäuern empfohlen<sup>1)</sup>.

*b) Direkte potentiometrische Titration.*

Das Bleidioxyd kann als feste Phase nicht unmittelbar titriert werden. Die Anwendung der Zwischenreaktion



ermöglicht jedoch eine direkte, potentiometrische Titration mit arseniger Säure.

Man verfährt zunächst nach der angegebenen Vorschrift. Nachdem die höheren Nickeloxyde durch Salpetersäure völlig zersetzt worden sind, fügt man noch 2 *ccm* sirupöse Phosphorsäure zu, senkt die Platin-indikatorelektrode in das Reaktionsgemisch, setzt den Rührer in Bewegung und fügt eine Mangannitratlösung (enthaltend etwa 0,2 *g* Mn) zu. Nachdem sich das Bleidioxyd völlig gelöst hat, fügt man 10 *ccm* Salzsäure (1:1), dann 1 Tropfen 0,005 *m*-KJO<sub>3</sub>-Lösung hinzu, verbindet mittels des Elektrolythebers mit der Kalomelelektrode und titriert mit arseniger Säure unter Kontrolle des Potentials. Der Potentialverlauf ist der gleiche wie bei der jodkatalytischen Titration von Manganisalz mit arseniger Säure, es ergibt sich demgemäß im Endpunkt ein sehr grosser Potentialsprung von 0,3 bis 0,4 Volt<sup>2)</sup>. Derartige potentiometrisch ausgeführte Versuche enthält die Tabelle 4 (S. 253).

Der durchschnittliche methodische Fehler beträgt hier — 0,90%<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Bemerkt sei, dass das Bleidioxyd nach dem Ansäuern auch abfiltriert und sein Oxydationswert jodometrisch ermittelt werden kann. Auch mit Ferrosulfatlösung unter Anwendung von Diphenylamin als Indikator kann titriert werden, wenn das Bleidioxyd nach dem Filtrieren mit Phosphorsäure und Mangannitratlösung zusammengebracht wird.

<sup>2)</sup> Vergl. R. Lang und J. Zweřina, diese Ztschrft. **91**, 5 (1932).

<sup>3)</sup> Unter Weglassung von Versuch Nr. 24.

gegenüber — 96% bei der gewöhnlichen Resttitration. Das empirische Reaktionsgewicht beträgt demgemäß nach der Gleichung

$$x - \frac{x \cdot 0,9}{100} = 10,36$$

$x = 10,45$  g Blei für 1 l 0,1 n-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. Das kleinere Reaktionsgewicht, sowie die geringeren Schwankungen in den Bleiwerten sind durch die verminderten Fehlerquellen der potentiometrischen Titration begründet (direktes Austitrieren, Schärfe der potentiometrischen Indikation).

Tabelle 4.

| Versuch Nr. | Einwage<br>im leeren<br>Raum<br><i>g</i> | Verbraucht<br>0,1 n-As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Ge-<br>funden<br>Pb<br><i>g</i> | Be-<br>rechnet<br>Pb<br><i>g</i> | Fehler<br><br>% | Gefunden<br>Pb<br>empirisch<br><i>g</i> | Fehler<br><br><i>g</i> |
|-------------|--|--|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|---|------------------------|
| 24          | 0,5406                                   | 5,30   | 0,0549                          | 0,0551                           | — 0,36          | 0,0554                                  | + 0,0003               |
| 25          | 10,6639                                  | 10,43  | 0,1081                          | 0,1086                           | — 0,48          | 0,1090                                  | + 0,0004               |
| 26          | 10,3205                                  | 10,03  | 0,1039                          | 0,1051                           | — 1,14          | 0,1049                                  | — 0,0002               |
| 27          | 15,1813                                  | 14,75  | 0,1528                          | 0,1547                           | — 1,22          | 0,1541                                  | — 0,0006               |
| 28          | 16,0392                                  | 15,65  | 0,1621                          | 0,1634                           | — 0,80          | 0,1635                                  | + 0,0001               |
| 29          | 20,8061                                  | 20,31  | 0,2104                          | 0,2120                           | — 0,75          | 0,2122                                  | + 0,0002               |
| 30          | 25,6841                                  | 25,01  | 0,2591                          | 0,2617                           | — 0,99          | 0,2614                                  | — 0,0003               |
| 31          | 29,9798                                  | 29,21  | 0,3026                          | 0,3054                           | — 0,92          | 0,3052                                  | — 0,0002               |
| 32          | 30,7381                                  | 29,93  | 0,3101                          | 0,3132                           | — 0,99          | 0,3128                                  | — 0,0004               |
| 33          | 34,9828                                  | 34,12  | 0,3525                          | 0,3564                           | — 0,81          | 0,3566                                  | + 0,0002               |
| 34          | 40,5180                                  | 39,49  | 0,4091                          | 0,4128                           | — 0,90          | 0,4127                                  | — 0,0001               |

Auch die vereinfachte potentiometrische Versuchsanordnung nach W. D. Treadwell und L. Weiss<sup>1)</sup> mit einer Umschlagselektrode lässt sich hier mit Vorteil anwenden. Eine geeignete Umschlagselektrode ist ein Platindraht, der in mit 5 Tropfen 0,005 m-K<sub>2</sub>JO<sub>3</sub>-Lösung versetzte n-Salzsäure eintaucht.

Um Irrtümer hintanzuhalten, sei noch bemerkt, dass grobkörniges Bleidioxyd Mn(2)-Salz keineswegs schon in der Kälte rasch zu Mn(3)-Salz oxydiert. Zu einem solchen Verhalten ist nur das feinverteilte Bleidioxyd, welches im Nickeldioxydverfahren erhalten wird, befähigt.

### Einfluss fremder Stoffe.

#### a) Schwermetalle.

Kupfer-, Eisen- und Zinksalze haben keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Methode. Nur ist es zweckmäßig, die Reihenfolge der Reagenzienzugabe insofern abzuändern, als man das annähernd neutralisierte Metallsalzgemisch zuerst mit Nickellösung und dann mit Lauge usw.

<sup>1)</sup> Helv. Chimica Acta **2**, 680 (1919); vergl. diese Ztschrift. **72**, 446 (1927).



versetzt, um eine möglichst gute Durchmischung der Phasen zu erzielen. Störende Schwermetalle sind, soweit wir dies untersucht haben, Kobalt, Wismut, Zinn und Antimon.

### Kupfer.

Die in der Tabelle 5 zusammengestellten Analysen wurden durchgeführt, nachdem man zu der Bleisalzlösung 0,2 g Kupfer als Nitrat zugesetzt hatte.

Tabelle 5.

| Versuch Nr. | Einwage<br>im leeren<br>Raum<br><i>g</i> | Verbraucht   |   | Verbleiben<br>0,1 n-<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Ge-<br>funden*)<br>Pb<br><i>g</i> | Be-<br>rechnet<br>Pb<br><i>g</i> | Fehler<br><i>g</i> |
|-------------|--|--|---|--|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------|
|             |  | 0,1 n-<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung | 0,1 n-<br>KMnO <sub>4</sub> -<br><i>ccm</i> |  |                                   |                                  |                    |
| 35          | 5,2863                                   | 15,45  | 10,32                                       | 5,13   | 0,0537                            | 0,0539                           | — 0,0002           |
| 36          | 10,8044                                  | 21,36  | 10,84                                       | 10,52  | 0,1100                            | 0,1101                           | — 0,0001           |
| 37          | 15,2559                                  | 25,92  | 11,08                                       | 14,84  | 0,1552                            | 0,1554                           | — 0,0002           |
| 38          | 20,6427                                  | 31,10  | 10,95                                       | 20,15  | 0,2108                            | 0,2103                           | + 0,0005           |
| 39          | 25,3633                                  | 36,26  | 11,66                                       | 24,60  | 0,2573                            | 0,2584                           | — 0,0011           |
| 40          | 30,8853                                  | 41,43  | 11,45                                       | 29,98  | 0,3136                            | 0,3147                           | — 0,0011           |
| 41          | 39,9826                                  | 49,53  | 10,59                                       | 38,94  | 0,4073                            | 0,4072                           | + 0,0001           |

\*) Mit Benutzung des empirischen Gewichtes 10,46.

### Eisen.

In den folgenden Versuchen der Tabelle 6 wurde die Bleibestimmung in Gegenwart von 10 *ccm* Ferrisulfatlösung, die 0,2 g Eisen enthielt, vorgenommen. Hierbei war jedoch der Mangangehalt des Präparates zu berücksichtigen, da ja das Mangan als Permanganat mittitriert wird. In einem Leerversuch stellte man zunächst fest, dass auf den Mangangehalt von 10 *ccm* der Ferrilösung 0,25 *ccm* 0,1 n-Arsenitlösung entfielen, die daher bei jeder Bleititration in Abzug zu bringen waren.

Tabelle 6.

| Versuch Nr. | Einwage<br>im leeren<br>Raum<br><i>g</i> | Verbraucht   |   | Verbleiben<br>0,1 n-<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br>nach Ab-<br>zug von<br>0,25 <i>ccm</i> | Ge-<br>funden*)<br>Pb<br><i>g</i> | Be-<br>rechnet<br>Pb<br><i>g</i> | Fehler<br><i>g</i> |
|-------------|--|--|---|--|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------|
|             |  | 0,1 n-<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung | 0,1 n-<br>KMnO <sub>4</sub> -<br><i>ccm</i> |  |                                   |                                  |                    |
| 42          | 10,2341                                  | 21,00  | 10,77                                       | 9,98   | 0,1044                            | 0,1043                           | + 0,0001           |
| 43          | 15,1158                                  | 26,02  | 11,06                                       | 14,71  | 0,1539                            | 0,1540                           | — 0,0001           |
| 44          | 20,0310                                  | 30,12  | 10,40                                       | 19,47  | 0,2037                            | 0,2041                           | — 0,0004           |
| 45          | 30,1436                                  | 42,10  | 12,46                                       | 29,39  | 0,3074                            | 0,3071                           | + 0,0003           |

\*) Mit Benutzung des empirischen Gewichtes 10,46.

### Zink.

Zu der Bleinitratlösung wurden 0,2 g Zink als Sulfat gefügt; sodann wurde das Blei bestimmt. Die Versuchsdaten enthält die Tabelle 7.

Tabelle 7.

| Versuch Nr. | Einwage<br>im leeren<br>Raum<br><i>g</i> | Verbraucht                       |                     | Verbleiben<br>0,1 n-<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Ge-<br>funden*)<br>Pb<br><i>g</i> | Be-<br>rechnet<br>Pb<br><i>g</i> | Fehler<br><i>g</i> |
|-------------|--|----------------------------------|---------------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------|
|             |  | 0,1 n-                           | 0,1 n-              |  |                                   |                                  |                    |
|             |  | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - | KMnO <sub>4</sub> - |  |                                   |                                  |                    |
|             |  | Lösung <i>ccm</i>                |                     |  |                                   |                                  |                    |
| 46          | 21,2171                                  | 28,62                            | 7,92                | 20,70  | 0,2165                            | 0,2162                           | + 0,0003           |
| 47          | 22,2300                                  | 31,69                            | 10,00               | 21,69  | 0,2269                            | 0,2265                           | + 0,0004           |
| 48          | 20,7657                                  | 28,77                            | 8,54                | 20,23  | 0,2116                            | 0,2116                           | ± 0                |

\*) Mit Benutzung des empirischen Gewichtes 10,46.

### Kobalt und Wismut.

Kobaltsalze geben, mit Alkalihydroxydlösung und Persulfat versetzt, höhere Kobaltoxyde, die man bei der Titration von Bleidioxyd mitbestimmen würde, da sie sich in kalter Salpetersäure nur sehr langsam unter Bildung von Kobalt(2)-Salz lösen. Geringe Kobalt(3)-Oxydmengen, die neben höheren Nickeloxyden aus gewöhnlichen, käuflichen Nickelsalzen erhalten werden, zerfallen mit den Nickeloxyden rasch beim Ansäuern wieder, wenn der Kobaltgehalt der Nickelsalze einen gewissen Grad nicht überschreitet. Bleidioxyd verhindert jedoch den Zerfall selbst von Spuren höherer Kobaltoxyde, weswegen zur Bleibestimmung nur praktisch kobaltfreies Nickelnitrat verwendet werden darf.

Wismutnitratlösungen nehmen im Leerversuch nach der Behandlung mit Nickelsalz, Lauge, Persulfat und schliesslich überschüssiger Salpetersäure in kurzer Zeit wieder ihren ursprünglichen Zustand an, nachdem vorübergehend höhere Wismutoxyde in geringem Umfang gebildet wurden. In Gegenwart von Bleidioxyd sind aber diese höheren Wismutoxyde, die auch mit der Arsenitlösung reagieren würden, längere Zeit beständig. Eine Bestimmung von Blei als Dioxyd ist darum in Gegenwart von Wismut nicht möglich.

### Zinn und Antimon.

Versuche haben gezeigt, dass die aus Stannatlösungen beim Ansäuern mit Salpetersäure ausfallende Zinnsäure höhere Nickeloxyde adsorptiv derart festhält, dass auch nach mehrstündigem Stehen des sauren Reaktionsgemisches noch unzersetzte Nickeloxyde vorhanden waren. Deswegen ist das Nickeldioxydverfahren in zinnhaltiger Lösung undurchführbar. Ähnliche Verhältnisse bestehen in Lösungen, die Anti-

mon enthalten. Zinn und Antimon sind daher stets zu entfernen. Wie dies in einfacher Weise geschehen kann, zeigen wir bei der Analyse von zinn- und antimonhaltigen Legierungen.

#### b) Anionen.

Acetate und Sulfate sind der Anwendung unserer Methode nicht hinderlich. Grössere Mengen von Sulfat verursachen, wenn auch grössere Bleimengen zur Bestimmung gelangen, bei der Reduktion des Bleidioxys mit der arsenigen Säure das Ausfallen von Bleisulfat, das jedoch weiter nicht stört.

Dass die Anwesenheit von Halogeniden mit der Anwendung des Nickeldioxydverfahrens unvereinbar ist, braucht nicht erst näher begründet zu werden.

Phosphorsäure ist der vollständigen Oxydation des Bleisalzes sehr hinderlich. Das Oxydationsprodukt zeigt in Gegenwart von viel Phosphat eine samtschwarze Farbe statt der rotbraunen des Bleidioxys und bleibt in seinem Oxydationswert weit hinter dem des Bleidioxys zurück. Deswegen ist eine Trennung des Bleies von der Phosphorsäure unbedingt erforderlich.

Ähnlich wie Phosphorsäure wirkt Arsensäure. Arsen ist ebenso einfach wie Zinn und Antimon aus Lösungsgemischen zu entfernen.

#### Bestimmung von Blei und Mangan nebeneinander.

Auf Lösungsgemische von Blei- und Mangansalz angewendet, ergibt das Nickeldioxyd-Arsenit-Verfahren die Summe von Blei und Mangan in Form von Bleidioxyd und Permanganat, wenn die Ausführung des Verfahrens die für die Bestimmung des Mangans angegebene ist<sup>1)</sup>. Man erhält Bleidioxyd und Permanganat getrennt, wenn man vor der Titration mit arseniger Säure filtriert und dann sowohl den Oxydationswert des Rückstandes als auch den des Filtrates misst.

Man arbeitet wie folgt: Das mit Natriumcarbonat neutralisierte Lösungsgemisch versetzt man in der Porzellanschale mit 20 *ccm* Nickelnitratlösung, 20 *ccm* 2,5 n-Natronlauge und einer Lösung von 2 g Persulfat. Nach 2–3 Minuten tropft man aus einer Bürette unter fortwährendem Umrühren 40 *ccm* 5 n-Schwefelsäure zu, sodass etwa 2 Tropfen der Säure je Sekunde einfallen. Sodann filtriert man durch Asbest unter Anwendung von Druck und wäscht nach. Den Rückstand samt Filtertiegel (oder Filterröhrchen) bringt man in die Porzellanschale zurück, fügt überschüssige 0,1 n-Arsenitlösung, 100 *ccm* n-Salzsäure und 1 Tropfen 0,005 m-KJO<sub>3</sub>-Lösung hinzu und titriert mit 0,1 n-KMnO<sub>4</sub>-Lösung zurück. Im Filtrat vom Bleidioxyd titriert man ähnlich das Permanganat mit arseniger Säure nach dem jodkatalytischen Verfahren<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Lang, Ztschrft. f. anorg. Chem. 158, 370 (1926); vergl. diese Ztschrft. 84, 135 (1931).

Derartig ausgeführte Analysen enthält die Tabelle 8. Wir haben der Einfachheit halber die Daten der Resttitration weggelassen und nur die tatsächlich auf die Reduktion des Bleidioxys und Permanganats entfallende Menge  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung angeführt. In den einzelnen Versuchen wurde neben Mangan höchstens 0,1 g Blei angewendet. Grössere Bleidioxymengen verstopfen wegen ihrer feinkörnigen Beschaffenheit das Filter, wodurch die Filtration zu sehr verzögert wird. In praktischen Fällen, z. B. bei Anwendung des Verfahrens auf die Analyse von Sondermessing oder Sonderbronzen, kommen tatsächlich auch nur ganz geringe Bleimengen in Frage, deren Filtration keine Schwierigkeiten bereitet.

Tabelle 8.

| Versuch<br>Nr. | Angewendet                                     |  | Verbraucht 0,1 n-<br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung<br>für Pb   für Mn |       | Ge-<br>funden*) | Be-<br>rechnet |
|----------------|--|--|--|-------|-----------------|----------------|
|                | 0,05 m-<br>Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - | 0,02 m-<br>Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - |  |       |                 |                |
|                | Lösung ccm                                     |  | ccm  |       | g Pb            |                |
| 49             | 2  | 10   | 2,01   | 9,98  | 0,0210          | 0,0207         |
| 50             | 4  | 20   | 3,97   | 20,05 | 0,0415          | 0,0414         |
| 51             | 6  | 10   | 5,95   | 10,02 | 0,0622          | 0,0622         |
| 52             | 8  | 20   | 7,89   | 20,01 | 0,0826          | 0,0829         |
| 53             | 10   | 10   | 9,90   | 9,98  | 0,1036          | 0,1036         |

\*) Mit Benutzung des empirischen Gewichtes 10,46.

Die Versuche der Tabelle beweisen gleichzeitig, dass das Bleidioxyd bei Filtration aus saurer Lösung quantitativ zu erfassen ist. In älteren volumetrischen Methoden zur Bestimmung von Blei als Dioxyd wird vorgeschrieben, das Bleidioxyd aus ätzalkalischer Lösung abzufiltrieren. Ein solches Verfahren führt aber zu Bleiverlusten, da sich Bleidioxyd in Lauge teilweise unter Bildung vom farblosem Plumbat auflöst<sup>1)</sup>. Aus einer Plumbatlösung wird nun durch Schwefel- oder Salpetersäure das Bleidioxyd quantitativ abgeschieden, sodass man es bei Filtration aus saurer Lösung restlos als Rückstand erhält.

Die beschriebene Methode zur Bestimmung von Blei und Mangan lässt sich auch ganz ähnlich zur maßanalytischen Bestimmung von Blei und Chrom anwenden.

#### Bestimmung von Blei in zinn- und antimonhaltigen Legierungen.

Weissmetalle und Hartblei werden häufig nur nach ihrem Bleigehalt bewertet. Die rasche und möglichst genaue Bestimmung des Bleies in solchen Legierungen ist daher eine sehr oft auszuführende Aufgabe des Analytikers. Sie kann vorzüglich mit Hilfe des Verfahrens von G. Oesterheld und P. Honegger<sup>2)</sup> gelöst werden, das gestattet, gleichzeitig auch

<sup>1)</sup> Vergleiche hierzu: Per Ekwall, diese Ztschrft. **70**, 161 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. Chimica Acta **2**, 398 (1919); vergl. diese Ztschrft. **60**, 363 (1921).



Antimon und Zinn zu bestimmen. Bei diesem Verfahren wird Bleisulfat aus schliesslich salzsäurehaltiger Lösung abfiltriert. Des Salzsäuregehaltes wegen erhält man aber stets um einige Zehntelprozente zu wenig Blei.

Zu salzsäurefreien und gleichzeitig von Zinn und Antimon befreiten Lösungen gelangt man jedoch, wenn man die beiden Metalle aus der Lösung als Bromide verflüchtigt. Zur Bestimmung des Bleies lässt sich dann statt des gravimetrischen sehr gut unser volumetrisches Verfahren anwenden.

W. Plato<sup>1)</sup> hat zuerst gezeigt, dass man aus Lösungsgemischen von Blei, Zinn und Antimon nach Zusatz von Bromwasserstoffsäure Zinn und Antimon abdestillieren und dadurch von Blei trennen kann. Wir haben nach dem Prinzip W. Platos Zinn und Antimon verflüchtigt und konnten, da es uns nur auf die Bestimmung des Bleies ankam, auf jede Destillationsapparatur verzichten. Die Bromwasserstoffsäure ersetzen wir durch Kaliumbromid und Salzsäure.

Unser Verfahren ist das folgende: Man löst 0,3–0,5 g der Legierung im Prüfrohr in 5 *ccm* konz. Schwefelsäure, fügt nach dem Erkalten in kleinen Anteilen 5–10 *ccm* konz. Salzsäure und 1 g Kaliumbromid hinzu und erhitzt mit freier Flamme bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Damit ist der grösste Teil des Zinns und Antimons entfernt. Nach dem Erkalten wiederholt man diese Operation nach neuerlichem Zusatz von etwa 7 *ccm* Salzsäure und 1 g Kalimbromid. Nun sind Zinn und Antimon praktisch quantitativ verflüchtigt, und es steht der Bestimmung des Bleies nach unserer Methode nichts mehr im Weg. Man bringt den Inhalt des Prüfrohrs in einen Titrierkolben, neutralisiert mit chloridfreier Natronlauge und verfährt nach der oben gegebenen Vorschrift für das Nickeldioxyd-Arsenit-Verfahren weiter. Man kann natürlich nach Verflüchtigung des Zinns und Antimons das Blei auch gravimetrisch als Sulfat bestimmen, was in der nunmehr halogenfreien Lösung mit grösstmöglicher Genauigkeit geschehen kann.

Hinsichtlich der Verflüchtigung des Zinns und Antimons möchten wir noch folgendes bemerken. Das Erhitzen des Prüfrohrs nach dem Bromidzusatz muss einigermaßen vorsichtig vorgenommen werden, um zu verhindern, dass der Rohrinhalt plötzlich herausgeschleudert wird. Man bestreicht zweckmässig das unter etwa 45° geneigte Prüfrohr mit fächernder Flamme von der Oberfläche der Lösung her gegen den unteren Teil und erst, wenn die Flüssigkeit allmählich ins Kochen geraten ist, kann man, ohne dass jähes Stossen erfolgt, von unten aus erhitzen. Wir haben in einigen unserer Versuche an die Mündung des Prüfrohrs

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **68**, 26 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 641 (1911).

ein weisses Blatt Papier gelegt, um ein etwaiges Verspritzen feststellen zu können. Das Papier blieb jedoch immer ganz rein, obzwar wir die Lösung bis fast an die Mündung hochkochen liessen. Der Ungeübte wird zweckmässig statt eines gewöhnlichen, 15 *ccm* langen Prüfrohrs ein solches von 18 bis 20 *ccm* Länge verwenden. Das Ende der Verflüchtigung erkennt man an dem Auftreten dichter Schwefelsäurenebel. Ist man im Zweifel, ob solche schon auftreten, dann hält man die Flamme an die Mündung des Prüfrohrs. Bleibt die Flamme ungefärbt, dann sind alle Halogenide verdampft. Ein einmaliges in dieser Art ausgeführtes Einkochen bis auf Schwefelsäuredämpfe dauert etwa 10 Minuten.

Als Belege für das beschriebene Verfahren führen wir einige gravimetrisch und volumetrisch ausgeführte Bestimmungen von Blei in einer Legierung aus Blei, Zinn und Antimon an. Die nach dem Verfahren von G. Oesterheld und P. Honegger<sup>1)</sup> durchgeführte Analyse dieser Legierung ergab nachstehende Zusammensetzung:

|          |         |
|----------|---------|
| Pb       | 38,45%  |
| Sn       | 33,60%  |
| Sb       | 27,76%  |
| Zusammen | 99,81%. |

Nach Verflüchtigung von Zinn und Antimon erhielten wir für Blei

a) auf gravimetrischem Weg:

| Einwage  | Gefunden PbSO <sub>4</sub> | Gefunden Pb | Mittel |
|----------|----------------------------|-------------|--------|
| <i>g</i> | <i>g</i>                   | %           | %      |
| 0,4788   | 0,2709                     | 38,65       | 38,65  |
| 0,4924   | 0,2787                     | 38,67       |        |
| 0,5076   | 0,2780                     | 38,62       |        |

b) auf maßanalytischem Weg:

| Einwage  | Verbraucht  |  | Verbleibt   | Gefunden Pb*) | Mittel |
|----------|---|--|---|---------------|--------|
|          | 0,1 n As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung <i>ccm</i> | 0,1 n KMnO <sub>4</sub> -<br>Lösung <i>ccm</i> | 0,1 n As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Lösung <i>ccm</i> |               |        |
| <i>g</i> |   |  |   | %             | %      |
| 0,3527   | 24,61   | 11,55  | 13,06   | 38,73         | 38,70  |
| 0,4163   | 24,74   | 9,34   | 15,40   | 38,69         |        |
| 0,3895   | 21,68   | 7,28   | 14,40   | 38,67         |        |
| 0,5017   | 31,25   | 12,64  | 18,61   | 38,80         |        |
| 0,4982   | 28,86   | 10,42  | 18,44   | 38,72         |        |
| 0,5136   | 27,20   | 8,24   | 18,96   | 38,61         |        |

\*) Mit Benutzung des empirischen Gewichtes 10,46.

1) a. a. O.

Die maßanalytisch gefundenen Werte weichen von dem Mittel 38,70% also höchstens um 0,1% ab und sind durchschnittlich um 0,05% höher als die gravimetrisch bestimmten. Ersetzt man in der Analyse nach Oosterheld und Honegger die Bleiwerte durch die nach Verflüchtigung des Zinns und Antimons bestimmten, dann ergeben sich die näher an 100 liegenden Summenwerte von 100,01% und 100,06%.

Wir haben auch noch andere Legierungen. z. B. wismutfreie Lagermetalle, in der beschriebenen Weise analysiert, doch glauben wir von der Wiedergabe der Analysenergebnisse absehen zu können, da der gravimetrisch und maßanalytisch ermittelte Bleigehalt stets gleich gute Übereinstimmung zeigte.

*Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

## Eine neue Schnellmethode zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Wismuts.

Von

G. Spacu und P. Spacu.

Aus dem Laboratorium für analytische und anorganische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 12. April 1933.]

Von den in der Literatur angegebenen Makromethoden zur quantitativen Bestimmung des Wismuts, welche vollkommen entsprechende Werte liefern, kommen nur drei in Betracht, nämlich die Bestimmung als Phosphat, als Oxyd und als Metall<sup>1)</sup>. Da es für mikroanalytische Methoden aus Zweckmäßigkeitsgründen vorteilhaft ist, Fällungsformen zu wählen, welche keine andere Nachbehandlung als Trocknen erfordern, waren sowohl Phosphat wie Oxyd, bei denen ein Glühen nötig ist<sup>2)</sup>, von vornherein ausgeschlossen. Was die Wismutbestimmung als Bi durch Elektrolyse betrifft, so hatten zwei Autoren, L. Kürthi und H. Müller<sup>3)</sup>, eine solche ausgearbeitet, deren Ausführung jedoch infolge der ungünstigen Eigenschaften des Wismuts ziemliche Schwierigkeiten bereitet. Da man bei sämtlichen gravimetrischen mikroanalytischen Methoden bestrebt ist, den zur Bestimmung gelangenden Stoff als möglichst schweren Komplex abzuschcheiden, musste auch aus diesem Grund eine Bestimmung des Wismuts als Metall, ungünstig erscheinen.

<sup>1)</sup> L. Moser, Die Bestimmungsmethoden des Wismuts, S. 52 (1909); vergl. diese Ztschrft. **45**, 19 (1906); **65**, 266 (1924/25); **67**, 204 (1925/26).

<sup>2)</sup> L. Moser, a. a. O. S. 43.

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschrft. **149**, 238 (1924); vergl. diese Ztschrft. **80**, 389 (1930).

Neben einigen colorimetrischen Bestimmungen<sup>1)</sup> sind in der Literatur bis jetzt nur die folgenden brauchbaren mikroanalytischen Methoden zur Festimmung des Wismuts auf gravimetrischem Weg angegeben:

Die von R. Strebingen und E. Flaschner<sup>2)</sup> ausgearbeitete Bestimmung durch Fällung und Wägung als Wismutpyrogallat  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3)$ , welche zwar befriedigende Werte liefert, jedoch eine genau neutrale Wismutlösung erfordert. Die Fehlergrenzen dieser Methode schwanken zwischen 0,1% und 0,8%.

Derselbe Verfasser R. Strebingen hat zusammen mit W. Zins<sup>3)</sup> sowohl eine gravimetrische, als auch eine volumetrische Methode angegeben, die auf der Bildung und Zersetzung von  $\text{BiOJ}$  beruht. — Diese Methode aber ist an ganz bestimmte Ausführungsbedingungen gebunden; sie ist langwierig und kompliziert.

Im Jahre 1927 zeigte R. Berg<sup>4)</sup>, dass auch Wismut zu den mit o-Oxychinolin fällbaren Elementen gehört. Die entstandene, wenig lösliche Verbindung ist  $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_3$ . Diese Methode aber hat den Nachteil, dass die Bestimmung des Wismuts in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren unmöglich ist, da sich gleichfalls die unlösliche Verbindung



bildet.

Die im Jahre 1929 von G. Spacu und G. Suciu<sup>5)</sup> angegebene, auf der Bildung des Doppelammins  $[\text{BiJ}_4]_2[\text{Co en}_3]\text{J}$  beruhende Methode, ist vorteilhafter als die erwähnten, weil sie die Bestimmung des Wismuts auch in Gegenwart der Halogenwasserstoffsäuren erlaubt und ausserdem durch das hohe Molekulargewicht der Verbindung  $[\text{BiJ}_4]_2[\text{Co en}_3]\text{J}$  den Einfluss von Analysenfehlern wesentlich vermindert. Die Genauigkeit der Ergebnisse dieser Methode wird aber durch die Gegenwart der Salpetersäure vermindert.

Durch die von uns jetzt angegebene Methode wird auch dieser letzte Nachteil vollkommen behoben.

Diese Methode beruht auf der Bildung des Doppelammins



Versetzt man eine salpetersäurehaltige Wismutsalzlösung in der Kälte mit Kaliumjodid im Überschuss, um die Komplexverbindung Wismutkaliumjodid  $[\text{BiJ}_4]\text{K}$  zu erhalten, und dann mit einer konzentrierten Lösung von  $[\text{Co en}_2(\text{SCN})_2] (\text{SCN})_{\text{trans}}$  ebenfalls im Überschuss, so bildet

<sup>1)</sup> L. Moser, a. a. O. S. 63 u. 64; weiter Mikrochemie **4**, 119 (1926).

<sup>2)</sup> Mikrochemie **5**, 12 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 235 (1928).

<sup>3)</sup> Mikrochemie **5**, 166 (1927); siehe auch diese Ztschrft. **72**, 417 (1927).

<sup>4)</sup> Diese Ztschrft. **72**, 177 (1927).

<sup>5)</sup> Diese Ztschrft. **79**, 196 (1930); en = Äthylendiamin.



sich sofort ein krystallinischer, orangegelb gefärbter Niederschlag. Dieser erwies sich, nachdem er unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe filtriert, dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen worden war, als ein krystallinischer homogener Körper von der Zusammensetzung:  $[\text{BiJ}_4][\text{Co en}_2(\text{SCN})_2]$  wie die nachfolgenden Analysenergebnisse zeigen.

| Einwage      | Gewogen   | Gefunden | Berechnet für<br>$[\text{BiJ}_4] [\text{Co en}_2 (\text{SCN})_2]$ |
|--------------|---|----------|---|
| <i>g</i>     | <i>g</i>  | %        | %   |
| Bi           | $\text{Bi}_2\text{O}_3$   | Bi       | Bi  |
| 0,0590       | 0,0135  | 20,60    | 20,65   |
| 0,0885       | 0,0203  | 20,61    | —   |
| 0,0983       | 0,0226  | 20,62    | —   |
| J            | $\text{AgJ}$  | J        | J   |
| 0,0650       | 0,0602  | 50,06    | 50,17   |
| CNS          | $\text{BaSO}_4$   | CNS      | CNS   |
| 0,0650       | 0,0295  | 11,29    | 11,48   |
| 0,0975       | 0,0443  | 11,30    | —   |
| Co           | $[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$   | Co       | Co  |
| 0,0590       | 0,0286  | 5,81     | 5,82  |
| 0,0885       | 0,0429  | 5,81     | —   |
| 0,0983       | 0,0477  | 5,82     | —   |
| $\text{N}_2$ |   |          |   |
| 0,1770       | Gemessener Stickstoff 13,3 ccm; $t = 23^\circ$ ; $\text{H} - \text{b} = 723,4 \text{ mm}$ |          |   |
|              | Gefunden $\text{N}_2\%$ = 8,25; berechnet $\text{N}_2\%$ = 8,30                           |          |   |
| 0,1272       | Gemessener Stickstoff 9,4 ccm; $t = 18^\circ$ ; $\text{H} - \text{b} = 724,7 \text{ mm}$  |          |   |
|              | Gefunden $\text{N}_2\%$ = 8,27; berechnet $\text{N}_2\%$ = 8,30                           |          |   |

Das Wismut wurde durch Erhitzen der eingewogenen Probe mit konz. Salpetersäure, Verdampfen zur Trockene, um alles Jod zu verflüchtigen, Aufnehmen mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser und schliesslich durch Fällen mit einer Ammoncarbonatlösung und andauerndes Erhitzen, als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bestimmt. Im Filtrat wurde nach dem Zersetzen des Äthylendiamins mittels Caroscher Säure das Kobalt als  $[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$ <sup>1)</sup> bestimmt. Das Jod wurde als Jodsilber nach Carius, und das Sulfocyan als Bariumsulfat bestimmt. Die Stickstoffbestimmung wurde, wie üblich, nach Dumas vorgenommen.

Die Eigenschaften dieser Verbindung, und zwar die Unlöslichkeit in einem kleinen Überschuss der Reagenzien, Kaliumjodid und



die leichte Filtrierbarkeit, die Unlöslichkeit in 96%igem Alkohol und in

<sup>1)</sup> G. Spacu und J. Dick, diese Ztschrft. 71, 97 (1927).

Äther, wie auch besonders das hohe Molekulargewicht, erlaubten uns, sie zu einer Schnellmethode zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Wismuts zu verwenden.

Die Arbeitsweise ist die folgende:

Man versetzt die mit Salpetersäure schwach angesäuerte Wismutsalzlösung mit Kaliumjodid im Überschuss, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer konz. heißen Lösung von  $[\text{Co en}_2(\text{SCN})_2](\text{SCN})^{(1)}$ , der man etwas Kaliumjodid zugesetzt hatte, um die Verbindung  $[\text{Co en}_2(\text{SCN})_2]\text{J}$  zu erhalten.

Zweckmäßig wählt man die Konzentration der Lösung so, dass in 60 *ccm* zwischen 0,01 und 0,1 *g* Wismut enthalten ist.

Aus warmen Lösungen scheiden sich sogleich orangegelbe Krystalle aus; man lässt die Lösung stehen, bis sie ganz abgekühlt ist, und giesst sie dann durch einen Berliner Porzellanfiltertiegel; der Niederschlag wird mit Hilfe einer Waschflüssigkeit von weiter unten angegebener Zusammensetzung völlig in den Tiegel gebracht und 3—4mal mit je 1—2 *ccm* 96%igem Alkohol, dann ebensooft mit 1—2 *ccm* Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator (10 Minuten) kann gewogen werden.

Das benutzte Reagens, also das Ammin  $[\text{Co en}_2(\text{SCN})_2](\text{SCN})$ , ist leicht und vorteilhaft nach der von A. Werner und F. Bräunlich<sup>1)</sup> beschriebenen Methode zu erhalten.

Die Waschflüssigkeit, mit deren Hilfe der Niederschlag in den Tiegel gebracht wird, enthält 0,3 *g* JK und 0,5 *g*  $[\text{Co en}_2(\text{SCN})_2](\text{SCN})_{\text{trans}}$  auf 100 *ccm* Wasser.

Das Wismut findet man aus dem Gewicht des Niederschlages  $[\text{BiJ}_4][\text{Co en}_2(\text{SCN})_2]$  nach der Formel:  $\text{Bi}\% = \frac{\text{F} \cdot \text{a} \cdot 100}{\text{e}}$ , in der **a** die Auswage, **e** die Einwage,  $\text{F} = 0,2065$ ,  $\log \text{F} = \bar{1},31497$  ist.

Zur Ausführung der Beleganalysen wurden Lösungen von metallischem Wismut benutzt, da Wismutsalze in beständiger Form nicht gut zu erhalten sind. Wir lösten zu diesem Zweck eine genau gewogene Menge von reinem Wismutmetall, in konz. Salpetersäure. Nachstehend teilen wir die bei der oben beschriebenen Arbeitsweise erhaltenen Ergebnisse mit.

Die Empfindlichkeit der Reaktion (1:150000), auf der die obige Makromethode beruht, und das hohe Molekulargewicht der zur Wägung gebrachten Komplexverbindung, in die das Wismut nur mit 20,65% eintritt, erlaubten uns, das Verfahren auch zur Bestimmung ganz kleiner Mengen von Wismut, also zu mikrochemischen Zwecken zu benutzen. Die Arbeitsweise und Bedingungen sind wesentlich dieselben, wie die bei

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. **22**, 144 (1900).

der makrochemischen Methode. Das Volumen der Lösung muss immer nahezu 30 *ccm* sein, und die Menge der Waschflüssigkeit soll nie 10 *ccm* überschreiten. Wir haben unter Verwendung einer Mikrobürette mit einer Wismutnitratlösung gearbeitet.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

| Nr. | Angewendet<br><i>ccm</i> | Gewogen<br>[BiJ <sub>4</sub> ] [Co en <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ]<br><i>g</i> | Gefundener<br>Gehalt der Lösg.<br>Bi in 1 <i>ccm</i><br><i>g</i> | Gegeben<br>Bi in 1 <i>ccm</i><br><i>g</i> |
|-----|--------------------------|---|--|---|
| 1   | 10,0                     | 0,0673  | 0,001390   | 0,001402                                  |
| 2   | 15,0                     | 0,1010  | 0,001391   | —   |
| 3   | 15,0                     | 0,1013  | 0,001395   | —   |
| 4   | 10,0                     | 0,0673  | 0,001395   | —   |
| 5   | 10,0                     | 0,0677  | 0,001398   | —   |
| 6   | 30,0                     | 0,2028  | 0,001396   | —   |
| 7   | 10,0                     | 0,0677  | 0,001398   | —   |
| 8   | 25,0                     | 0,1690  | 0,001396   | —   |
| 9   | 14,7                     | 0,0993  | 0,001395   | —   |
| 10  | 30,0                     | 0,2030  | 0,001398   | —   |
| 11  | 25,0                     | 0,1691  | 0,001397   | —   |
| 12  | 12,0                     | 0,0813  | 0,001399   | —   |
| 13  | 20,0                     | 0,1354  | 0,001398   | —   |
| 14  | 20,0                     | 0,1354  | 0,001398   | —   |
| 15  | 20,0                     | 0,1356  | 0,001400   | —   |

Zum Filtrieren benutzten wir einen kleinen Porzellantiegel nach A. König von etwa 2—3 *g* Gewicht. Alle Proben wurden auf einer Kuhlmannschen Mikrowaage (neuestes Modell) ausgeführt.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

| Nr. | Angewendet<br><i>ccm</i> | Gewogen<br>[BiJ <sub>4</sub> ] [Co en <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ]<br><i>g</i> | Gefundener<br>Gehalt der Lösg.<br>Bi in 1 <i>ccm</i><br><i>g</i> | Gegeben<br>Bi in 1 <i>ccm</i><br><i>g</i> |
|-----|--------------------------|---|--|---|
| 1   | 2,00                     | 0,01360   | 0,001404   | 0,001402                                  |
| 2   | 2,00                     | 0,01356   | 0,001400   | —   |
| 3   | 2,00                     | 0,01354   | 0,001398   | —   |
| 4   | 2,00                     | 0,01346   | 0,001390   | —   |
| 5   | 2,50                     | 0,01698   | 0,001402   | —   |
| 6   | 2,04                     | 0,01382   | 0,001399   | —   |
| 7   | 3,00                     | 0,02034   | 0,001400   | —   |
| 8   | 1,50                     | 0,01017   | 0,001400   | —   |
| 9   | 2,00                     | 0,01353   | 0,001397   | —   |
| 10  | 2,00                     | 0,01355   | 0,001399   | —   |

In der folgenden Tabelle befinden sich die Ergebnisse der Bestimmung, für welche man von metallischem Wismut ausgegangen ist.

| Nr. | Angewendet<br>Wismut<br><i>mg</i> | Gewogen<br>[BiJ <sub>4</sub> ] [Co en <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ]<br><i>g</i> | Gefunden<br>Wismut<br><i>mg</i> | Differenz<br><i>mg</i> |
|-----|-----------------------------------|---|---------------------------------|------------------------|
| 1   | 7,20                              | 0,03482   | 7,191                           | — 0,009                |
| 2   | 6,56                              | 0,03172   | 6,550                           | — 0,010                |
| 3   | 4,69                              | 0,02268   | 4,685                           | — 0,005                |
| 4   | 2,06                              | 0,00993   | 2,051                           | — 0,009                |

Es folgt also aus allen erzielten experimentellen Ergebnissen, dass diese Methode gegenüber den bis jetzt beschriebenen Verfahren erhebliche Vorteile besitzt.

## Die Löslichkeit des Calciumoxalats in einigen Salzlösungen.

Von

**K. L. Maljaroff und A. J. Gluschakoff.**

Hydrochemisches Laboratorium des Petrologischen Instituts Moskau.

[Eingegangen am 18. April 1933.]

Vom analytischen Standpunkt aus ist es von erheblichem Interesse, die Löslichkeit des Calciumoxalats in Lösungen anderer Salze zu kennen.

In erster Linie ist in dieser Hinsicht der Einfluss der Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalze von Interesse, da die Abscheidung des Calciums fast stets in Anwesenheit dieser Salze ausgeführt werden muss.

Die unten beschriebenen Ergebnisse der Bestimmung dieser Löslichkeit haben nur analytische Genauigkeit. Sie sind lediglich bis zu 0,1 mg CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je Liter ausgeführt und können demgemäß nicht mit physikochemischen Messungen verglichen werden, da sie auf rein analytischem Weg, und zwar durch Mikrotitrationen ermittelt und also nur für analytische Zwecke verwertbar sind.

Die Bestimmungsmethode war in allen Versuchen eine und dieselbe.

Es wurde stets Calciumoxalat eines und desselben Ursprungs verwendet, und zwar synthetisch bereitetes Salz, das aus Calciumchlorid und Ammoniumoxalat durch Umsetzung in heisser verdünnter Lösung erhalten wurde. Es wurde durch Auswaschen sorgfältig von Spuren von Chlor befreit und in lufttrockenem Zustand für die Versuche verwendet.

Die Salzlösungen wurden alle aus käuflichen, chemisch reinen Präparaten bereit, filtriert und auf ihre Oxydierbarkeit durch Kaliumpermanganat geprüft. Da die Löslichkeit des Calciumoxalats oxy-



dimetrisch bestimmt wurde, waren Spuren von Verunreinigungen, wie fremde Salze, ohne Einfluss auf die Ergebnisse.

Von Ammoniumsalzen wurden nur die Lösungen der gebräuchlichsten Salze —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — in sechs verschiedenen Konzentrationen — von 0,312 bis 10% — verwendet.

Die Oxydierbarkeit aller dieser Lösungen durch Permanganat (0,01 n bis 0,1 n-Lösung) wurde genau bestimmt und bei Berechnung der Löslichkeit von Calciumoxalat berücksichtigt. Sie schwankte zwischen 0,160 und 0,650 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung im Liter.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass zu jeder geprüften Lösung ein Überschuss von Calciumoxalat in fein gepulvertem Zustand zugesetzt wurde und die Mischung bei öfterem Schütteln so lange stehen blieb, bis sich das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Niederschlag einstellte, was durch wiederholte Titrationen mit Kaliumpermanganat festgestellt werden konnte. Alle Versuche wurden bei 18–20° C Zimmertemperatur ausgeführt.

Zur Titrierung wurden stets 50 oder 100 *ccm* der abfiltrierten und zum Sieden erhitzten Lösung verwendet.

Auf dieselbe Weise wurden auch andere Salzlösungen untersucht, und zwar Magnesiumchlorid und -sulfat und Natriumchlorid.

Alle Ergebnisse sind auf 1 l der Lösung umgerechnet und in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle.  
Löslichkeit des Calciumoxalats in Salzlösungen bei 18–20° C.  
Milligramm im Liter

| Nr. | Salzlösung                   | 10%    | 5%     | 2,5%   | 1,25%  | 0,625% | 0,312% |
|-----|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1   | $\text{NH}_4\text{Cl}$ . .   | 43,67  | 37,34  | 29,14  | 21,64  | 16,20  | 9,20   |
| 2   | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 15,31  | 12,95  | 11,20  | 9,41   | 7,68   | 5,88   |
| 3   | $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .   | 22,13  | 15,80  | 11,46  | 9,71   | 7,71   | 5,88   |
| 4   | $\text{NaCl}$ . . .          | 36,39  | 30,48  | 24,11  | 18,95  | —      | —      |
| 5   | $\text{MgCl}_2$ . . .        | 464,89 | 281,17 | 173,15 | 104,89 | 55,6   | 32,18  |
| 6   | $\text{MgSO}_4$ . .          | 525,61 | 350,12 | 185,50 | —      | 68,22  | 37,5   |

Von Ammoniumsalzen wirkt Ammoniumchlorid am stärksten lösend, am schwächsten — Ammoniumsulfat. Ammoniumnitrat löst bei allen Konzentrationen etwas mehr Calciumoxalat als Ammoniumsulfat und weniger als Chlorid.

Natriumchlorid steht nach seiner lösenden Wirkung dem Ammoniumchlorid nahe.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumoxalats von der Salzkonzentration ist für alle obengenannten Salze ähnlich, was durch die Kurven in dem Diagramm (Abb. 15) veranschaulicht ist.

Für reines Wasser ist in dem Diagramm die von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> bei 17,5° C gefundene Zahl, und zwar 5,54 mg Calciumoxalat je Liter eingetragen.

Die Löslichkeit des Calciumoxalats in Anwesenheit von Salzen wächst anfangs, in verdünnten Lösungen, stark an, danach ändert sie sich mit steigender Salzkonzentration weniger und weniger, sodass sie endlich in der Nähe des 10%igen Salzgehaltes fast konstant wird.

Es ist weiter ersichtlich, dass die Löslichkeit des Calciumoxalats in 1%iger Lösung von Ammoniumchlorid etwa 4mal so gross ist wie in reinem Wasser und in Lösungen von Ammoniumnitrat und -sulfat derselben Konzentration nur anderthalbmal so gross ist.

Es ist also zweckmäßiger, bei Trennung des Calciums von Magnesium Ammoniumnitrat und -sulfat, anstatt Ammoniumchlorid anzuwenden.

Durch Natriumchlorid wird die Löslichkeit des Calciumoxalats fast so stark erhöht, wie durch Ammoniumchlorid. In 1%iger Lösung von Natriumchlorid ist Calciumoxalat mehr als 3mal und in 3%iger Lösung mehr als 5mal löslicher als in reinem Wasser. Demgemäß ist schon in verdünnten Lösungen, die in der Praxis sehr oft vorkommen können, wie z. B. natürliche Wässer, die Anwesenheit von Natriumchlorid für die Calciumabscheidung sehr schädlich. Noch schädlicher kann es bei der Analyse der Lösungen sein, die durch analytische Sodaschmelzverfahren erhalten werden, wenn sie nicht stark genug verdünnt sind.

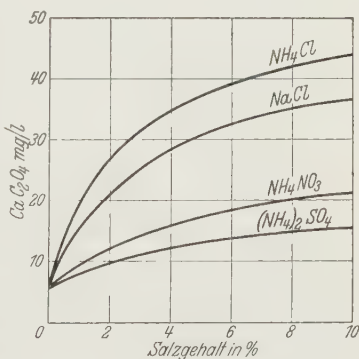


Abb. 15.

Recht gross ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, die Löslichkeit des Calciumoxalats in den Lösungen von Magnesiumsalzen. Bei Anwesenheit von nur 0,312% Magnesiumchlorid in der Lösung ist die Löslichkeit des Calciumoxalats 6mal so gross wie in reinem Wasser und sie wird sogar 7mal so gross bei derselben Konzentration von Magnesiumsulfat. Sie beträgt in letzterem Fall 37,5 mg  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  im Liter und wächst stark an mit steigender Konzentration von Magnesiumsalz.

Durch graphisches Interpolieren kann man, nach den Angaben der Tabelle, leicht zeigen, dass noch bei einer Verdünnung der Lösung von

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. 64, 129 (1908).

0,1% Magnesiumsalz die Löslichkeit des Calciumoxalats 3mal so gross wie in reinem Wasser ist und etwa 15 mg im Liter beträgt.

Aus alledem kann man schliessen, dass man bei Bestimmung kleiner Calciummengen in Anwesenheit anderer Salze stets mit genügend verdünnten Lösungen arbeiten muss, da durch Vergrösserung der Volumina durch Verdünnung ein kleinerer Fehler begangen wird, als der, der durch anwesende Salze verursacht werden kann. Übrigens kann die gewünschte Verdünnung nach den oben gegebenen Angaben leicht berechnet werden.

Bei Bestimmung sehr kleiner Calciummengen wird es in vielen Fällen möglich sein, den begangenen Fehler aus der Zusammensetzung der Lösung zu berechnen oder graphisch zu finden und in Rechnung zu stellen.

---

## Zur Steigerung der Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion auf Chrom.

Von

I. M. Korenman.

[Eingegangen am 18. April 1933.]

Eine der charakteristischsten Reaktionen auf Chrom ist dessen Oxydation zu Chromsäure und deren Nachweis als Silberchromat. Chromoxydsalze werden an einem Platindraht mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder mit Soda und Salpeter geschmolzen. Chrom(3)-salz-Lösungen werden mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in ammoniakalischer Lösung oxydiert. Eisen-, Mangan-, Silber-, Blei-, Kobalt-, Nickel-Salze u. a. bilden dabei schwerlösliche Oxyde oder Peroxyde der entsprechenden Metalle, in Lösung bleibt Chromat. 1 Tropfen der gewonnenen Lösung wird schwach mit Salpetersäure angesäuert. In die Lösung wird ein  $\text{AgNO}_3$ -Kryställchen eingetragen. Es fallen schöne gelbe bis orangerote Silberchromat-Krystalle aus (s. Abb. 16).

Erfassungsgrenze . . . 0,025  $\mu\text{g}$  Cr

Grenzkonzentration . . 1:80000.

In dem Handbuch von H. Behrens und P. D. Kley<sup>1)</sup> ist angegeben, dass die Empfindlichkeit dieser Reaktion sich durch Sulfatzusatz steigern lässt. Sulfate bilden mit  $\text{AgNO}_3$  einen farblosen, krystallinischen, mit Silberchromat isomorphen  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Niederschlag (s. Abb. 17). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfaten und Chromaten fallen beim Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  Mischkrystalle der Verbindungen  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  aus. Je nach dem Mengenverhältnis dieser Salze entstehen mehr oder weniger intensiv gelb gefärbte Krystalle.

---

<sup>1)</sup> Mikrochemische Analyse (russ. Übers.) I, S. 79 (1928).

Ich habe die Empfindlichkeit der Reaktion auf Chrom (Chromat) in Gegenwart von Sulfaten bestimmt und das günstigste Verhältnis zwischen Chrom und  $\text{SO}_4$  für die Ausführung der Reaktion auf Chrom ermittelt. Die Prüfung auf Chromat wurde folgendermaßen ausgeführt. Zu der schwach sauren Chromatlösung wird etwas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zugegeben: in 1 Tropfen einer solchen Lösung wird ein Körnchen  $\text{AgNO}_3$  gebracht. Es fallen gelb gefärbte, in der Hauptsache aus  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  bestehende Krystalle aus.

Die Bildungsreaktion der Mischkrystalle von Silbersulfat und -chromat ist empfindlicher als die einfache Fällung des Silberchromats. Mit dem angegebenen Verfahren konnte ich eine sehr beträchtliche Steigerung der Empfindlichkeit erzielen:

Erfassungsgrenze . . . 0,0035  $\mu\text{g}$  Cr

Grenzkonzentration . . 1:571000.

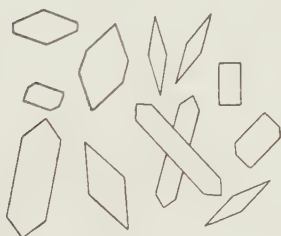


Abb. 16.  
Silberchromat.

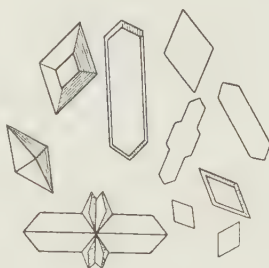


Abb. 17.  
Silbersulfat.

Die Menge des zugesetzten Sulfats beeinflusst die Prüfungsergebnisse. Bei grossem Sulfatüberschuss und geringer Chrom(Chromat)-Menge kann die Reaktion ausbleiben, da die unbedeutende Menge des entstehenden Silberchromats das grosse Quantum des farblosen  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  nicht merklich gelb zu färben vermag. Meine Beobachtungen haben gezeigt, dass als Grenzverhältnis in der Regel

$$\text{Cr}:\text{SO}_4 = 1:50 \text{ bis } 1:200$$

erscheint.

Ausser grösserer Empfindlichkeit besitzt die Fällungsprobe des Chromats in Gestalt von Mischkrystallen den Vorteil, dass der Niederschlag stets unmittelbar in krystallinischer Form ausfällt, was vom Silberchromat nicht behauptet werden kann. Letzteres krystallisiert — besonders bei verhältnismässig niederer Chromatkonzentration — sehr langsam und fällt nicht selten in feinkörniger Gestalt aus. Solche Niederschläge müssen aus sehr verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert werden, was selbstverständlich die Arbeit kompliziert.

Das angegebene Verfahren ermöglicht auch, die Empfindlichkeit der Proberröhrchenreaktion (makrochemische Reaktion) auf Chromat



zu steigern. Nach meinen Untersuchungsergebnissen ist die Empfindlichkeit der makrochemischen Reaktion der Silberchromat-Bildung in neutralen Lösungen diese:

Erfassungsgrenze . . .  $1,7 \mu\text{g Cr}$  in 1 *ccm* Lösung

Grenzkonzentration . . 1:588000.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit führe ich den Reagensglasversuch wie folgt aus: In 1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung trägt man mehrere  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Kryställchen ein und giesst, nach Auflösung der letzteren, gesättigte  $\text{AgNO}_3$ -Lösung tropfenweise bis zu Beginn der Niederschlagbildung zu. Beim Umschütteln vermehrt sich der Niederschlag und fällt rasch zu Boden. Bei Gegenwart von selbst sehr geringen Chrom(Chromat-)Mengen zeigt der ausfallende Niederschlag gelbliche oder gelbe Färbung. Fehlt Chromat, so bildet sich ein rein weißer  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Niederschlag (Blindversuch).

Erfassungsgrenze . . .  $0,52 \mu\text{g Cr}$  in 1 *ccm* Lösung

Grenzkonzentration . . 1:1920000.

Die Angaben der Literatur über die Zusammensetzung des bei der beschriebenen Reaktion sich bildenden Silberchromat-Niederschlags sind nicht ohne Widersprüche.

In seiner ersten Abhandlung gibt H. Behrens<sup>1)</sup> an, dass aus schwach salpetersaurer Lösung  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ -Krystalle ausfallen.

3—4 Jahre später wird in den Handbüchern von Behrens [englische<sup>2)</sup> und deutsche<sup>3)</sup> Ausgabe] und von H. Behrens und P. D. Kley<sup>4)</sup> angegeben, dass bei Abwesenheit von Sulfaten  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gebildet werde. Dieselbe Angabe findet sich in allen mir bekannten Büchern über mikrochemische Analyse.

N. Schoorl<sup>5)</sup> schreibt, dass  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AgNO}_3$  Silberchromat bilden (ohne genauere Angabe, ob es sich um  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  handelt).

Über die Zusammensetzung der bei Gegenwart von Sulfaten entstehenden Krystalle gibt Behrens an, dass sie aus  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$ <sup>6)</sup> bestünden.

R. G. van Name und R. S. Bosworth<sup>7)</sup> geben an, dass aus saueren Lösungen Mischkrystalle von  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  entstünden.

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **30**, 139 (1891).

<sup>2)</sup> A manual of mikrochemical analysis S. 41, 107 (1894).

<sup>3)</sup> Anleitung zur mikrochemischen Analyse S. 41, 101 (1895).

<sup>4)</sup> Mikrochemische Analyse (russ. Übers.) S. 78, 109 (1928).

<sup>5)</sup> Beiträge zur mikrochemischen Analyse S. 28 (1909); diese Ztschrft. **47**, 209 (1908); **48**, 209 (1909).

<sup>6)</sup> a. a. O.

<sup>7)</sup> Chem. News **101**, 209 (1910); Chem. Ztg. **34**, Rep. 249 (1910).

Aus wenig Sulfat enthaltenden Lösungen soll nach den Angaben dieser Autoren nur  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entstehen.

Da die Krystalle von Silberchromat und Silbersulfat völlig gleiche Formen zeigen (Abb. 16 u. 17, S. 269), so erschien es mir durchaus unwahrscheinlich, dass sie nicht analog zusammengesetzt seien.

Ich analysierte deshalb den aus schwach salpetersaurer Lösung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit Silbernitrat bei Abwesenheit von Sulfat entstehenden Niederschlag. Um dieselben Fällungsbedingungen wie bei der Mikroanalyse einzuhalten, führte ich die Fällung mit feingepulvertem Silbernitrat aus, das der etwas  $\text{HNO}_3$  enthaltenden  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung in kleinen Portionen unter Schütteln zugesetzt wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet. Die Präparateinwage löste ich in einem Messkölbchen von 100 *ccm* in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf und füllte die Lösung mit Wasser zur Marke auf. In der Lösung habe ich  $\text{CrO}_3$  jodometrisch,  $\text{Ag}_2\text{O}$  nach Volhard bestimmt. Ich habe mehrere Bestimmungen ausgeführt. Zu jeder Bestimmung wurde eine besondere Portion Niederschlag bereitet. Als Beispiel folgendes Ergebnis einer Bestimmung:

| Einwage: | Gefunden:                      | Differenz: |
|----------|--------------------------------|------------|
|          | $\text{Ag}_2\text{O}$ 0,1021 g |            |
|          | $\text{CrO}_3$ 0,0477 „        |            |
| 0,1464 g | <u>0,1498 g</u>                | 0,0034 g   |

Dasselbe in % %:

| Berechnet für $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ : | Gefunden:    |
|---|--------------|
| $\text{Ag}_2\text{O}$ 69,9                | 69,6         |
| $\text{CrO}_3$ 30,1                       | 32,6         |
| <u>100,0</u>                              | <u>102,2</u> |

Es fällt mithin  $\text{AgNO}_3$  aus schwach salpetersaurer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung nicht  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sondern  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  aus. Dasselbe ergab sich auch bei Fällung aus nicht angesäuerten  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen sowie aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen bei Verwendung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  als Fällungsmittel.

Aus allen meinen Beobachtungen geht hervor, dass unter verschiedenen Bedingungen sich nur  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  bildet.

Odessa, U. S. S. R. 1933.

## Unterscheidung der drei Dissoziationsstufen der Phosphorsäure.

Von

J. V. Dubský und A. Langer.

Chemisches Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität  
in Brünn.

[Eingegangen am 26. April 1933.]

Vor einigen Jahren zeigte L. Rossi<sup>1)</sup>, dass man zur Unterscheidung der drei Dissoziationsstufen der Phosphorsäure die Tatsache benutzen kann, dass Nitroprussidalkali nur mit  $S''$ , dagegen nicht mit dem hauptsächlich  $SH'$  liefernden Schwefelwasserstoff Farbreaktionen gibt. Die  $OH$ -Ionen, die bei der Hydrolyse von  $Na_3PO_4$  und  $Na_2HPO_4$  entstehen, verursachen die Bildung von  $S''$  aus  $H_2S$ . Als Reagens dient eine 5%ige Lösung von  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ , und zwar 1 *ccm* auf je 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung; zugefügt werden 1—5 Tropfen  $H_2S$ -Wasser.  $PO_4H_2'$  gibt keine Reaktion,  $PO_4H''$  Violettfärbung,  $PO_4'''$  intensive Rotfärbung dort, wo  $H_2S$  und Phosphat zusammentreffen. Bei Zugabe von mehr  $H_2S$  pflanzt sich die Färbung durch die ganze Lösung fort.

Es interessierte uns, diese Anwendung der Hydrolyse zum Studium analytischer Unterscheidungsreaktionen zu modifizieren, unter Benutzung verschiedener Indikatoren. Durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in Wasser und gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach B. Schmitz<sup>2)</sup>, sowie durch entsprechende Verdünnung mit Wasser und Neutralisation mit 0,1 n-NaOH-Lösung wurden 0,1 n-Lösungen von  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  und  $NaH_2PO_4$  hergestellt.

Je 10 *ccm* der Lösung wurden mit dem Indikator versetzt; die Farben wurden verglichen:

| Indikator                          | $NaH_2PO_4$          | $Na_2HPO_4$  | $Na_3PO_4$   |
|------------------------------------|----------------------|--------------|--------------|
| Tropäolin 00 . . . . .             | orangerot            | orange gelb  | orange gelb  |
| Benzopurpurin . . .                | schmutzig-violettrot | ziegelrot    | ziegelrot    |
| Tetrabromphenol-sulfophthalein . . | gelb                 | violett      | violett      |
| Kongorot . . . . .                 | blauviolett          | ziegelrot    | ziegelrot    |
| Methylrot . . . . .                | rot                  | citronengelb | citronengelb |
| Dibromthymol-sulfophthalein . .    | orangerot            | berlinerblau | violettblau  |

<sup>1)</sup> Quimica e Industria **3**, 289 (1926); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 633 (1927).

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **45**, 512 (1906); **65**, 46 (1924/25).

| Indikator                       | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ | $\text{Na}_3\text{PO}_4$ |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Naphtholphthalein               | blassrosa                 | schmutziggrün             | berlinerblau             |
| Thymolsulfo-<br>phthalein ..... | ockergelb                 | weingelb                  | violettblau              |
| Phenolphthalein ..              | farblos                   | farblos                   | karminrot                |
| Thymolphthalein .               | farblos                   | farblos                   | blau                     |
| Alizarin gelb .....             | farblos                   | blasscitronengelb         | intensiv citronengelb    |
| Tropäolin 0 .....               | orange gelb               | orange gelbrot            | orangerot                |

Als dann wurde ein Gemisch der beiden Indikatoren, Methylrot und Thymolphthalein, ausprobiert; dabei wurden die folgenden Färbungen wahrgenommen: rot, grünlichgelb, blau.

F. R. Mc Crumb<sup>1)</sup> empfiehlt folgenden Universalindikator mit grossem Messbereich zur Bestimmung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes:

0,02 g Methylrot, 0,02 g Phenolphthalein, 0,04 g Bromthymolblau und 0,04 g Thymolblau, gelöst in 100 ccm 50%igem Alkohol. Er ist bei  $p_{\text{H}}$  3 rot,  $p_{\text{H}}$  4 orangerot,  $p_{\text{H}}$  5 orange,  $p_{\text{H}}$  6 gelb,  $p_{\text{H}}$  7 grüngelb,  $p_{\text{H}}$  8 grün,  $p_{\text{H}}$  9 grünblau,  $p_{\text{H}}$  10 violett,  $p_{\text{H}}$  11 rotviolett.

Unsere Versuche ergaben: 0,1 n- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung blutrot, 0,1 n- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung orange gelb, 0,1 n- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung dunkelgrün, 0,1 n- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lösung ultramarinblau (im durchfallenden Licht etwas violett), 0,1 n-NaOH-Lösung violettblau (im durchfallenden Licht).

Man kann also durch Kombination der erwähnten Indikatoren, oder bei der Verwendung des Universalindikators von Crumb sehr leicht die Hydrolyse, bezw. die primären, sekundären und tertiären Salze unterscheiden.

*Februar/April 1933.*

## Die Analyse von reinen, synthetischen Ultramarinen.

Von

Kurt Leschewski.

[Eingegangen am 27. April 1933.]

In technisch-chemischen Handbüchern<sup>2)</sup> sind für die analytische Untersuchung handelsüblicher Ultramarinsorten verschiedene Methoden angegeben, die in erster Linie dazu bestimmt sind, alle bei der Ultra-

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 233 (1931).

<sup>2)</sup> Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., IV, S. 820 (1924) und F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie X, S. 242 (1932).



marinfabrikation auftretenden Stoffe analytisch zu kontrollieren. Für die rein wissenschaftliche Laboratoriumsarbeit wird es jedoch meist genügen, wenn man den Gehalt des Ultramarins an Kieselsäure, Tonerde, Alkali, Gesamtschwefel und Monosulfid-Schwefel kennt; hierbei ist vorausgesetzt, dass das Ultramarin technisch rein (unverschnitten) ist und keine fremden Zusatzstoffe enthält. Wasserlösliche Beimengungen kann man durch ausgiebiges Waschen mit warmem Wasser entfernen, muss aber gegebenenfalls berücksichtigen, dass hierbei jedes blaue Ultramarin merklich hydrolysiert wird; hierüber habe ich zusammen mit H. Möller<sup>1)</sup> ausführlich berichtet.

Die Bestimmung von Kieselsäure, Tonerde, Gesamtschwefel und Alkali geht in einem Zug vor sich: Man wägt etwa 1 g Ultramarin ein, schliesst zunächst mit Brom und Salpetersäure vorsichtig auf und dampft zur Trockne ein. Darauf wird in bekannter Weise mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden, filtriert, ausgewaschen und das Filtrat mit den Waschwässern in einem Messkolben vereinigt. Einen abgemessenen Teil dieser Lösung benutzt man zur Bestimmung des Gesamtschwefels, der als Sulfat vorliegt und mit Chlorbarium gefällt wird; aus einem anderen Teil der Lösung wird mit Ammoniakwasser das Aluminium gefällt<sup>2)</sup>. Aus dem Filtrat von diesem Niederschlag wird nach Eindampfen und Entfernen der Ammonsalze das Alkali als Sulfat bestimmt. Die Einzelbestimmungen, die hier nicht ausführlich beschrieben werden, sind regelmäßig nach den Angaben von H. Biltz und W. Biltz<sup>3)</sup> gemacht worden.

Die Bestimmung des Monosulfid-Schwefels geht so vor sich, dass man eine eingewogene Menge Ultramarin im strömenden reinen Stickstoff mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der hierbei entwickelte Schwefelwasserstoff wird in 0,1 n-Jodlösung geleitet; das nicht verbrauchte Jod wird zurücktitriert<sup>4)</sup>.

Herrn Herbert Gehrke bin ich für vielfache Unterstützung zu Dank verpflichtet.

*Berlin, 21. März 1933.*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

---

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 374 (1932).

<sup>2)</sup> Hier fällt u. U. auch Eisen.

<sup>3)</sup> Die Ausführung quantitativer Analysen (1930).

<sup>4)</sup> K. Leschewski und H. Möller, a. a. O (s. Anm. 1).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium Fresenius  
in Wiesbaden.

## Zur Bestimmung des Berylliums.

### Nachtrag

Von

L. Fresenius und M. Frommes.

[Eingegangen am 27. April 1933.]

Unter Hinweis auf den Bericht in diesem Heft S. 285 machen wir zur Ergänzung unserer Abhandlung über die Bestimmung des Berylliums<sup>1)</sup> die nachfolgenden Angaben:

1. Bei der in unserer früheren Abhandlung S. 277 zur Abscheidung des Chroms mitgeteilten Vorschrift sind die letzten 3 Zeilen des zweiten Absatzes besser folgendermaßen zu fassen, bezw. zu ergänzen:

Den nach der Oxydation mit Persulfat und Silbernitrat durch Ammoniak erzeugten Niederschlag löst man nach dem Filtrieren und Auswaschen in heisser, etwa 20%iger Schwefelsäure und wiederholt die Oxydation mit Persulfat, die Fällung mit Ammoniak und das Filtrieren und Auswaschen.

Enthält die Ammoniakfällung ein höheres Manganhydroxyd, so muss man der Schwefelsäure ein Reduktionsmittel zusetzen, am besten 3%iges Wasserstoffsuperoxyd. Da aber dieses in saurer Lösung auch reduzierend auf Permangansäure und Chrom(6)-oxyd reagiert und so der Oxydation des Mangan(2)-oxyds zur Permangansäure und des Chrom(3)-oxyds zu Chrom(6)-oxyd durch Persulfat und Silber-Ion entgegenwirkt, muss man das Wasserstoffsuperoxyd, wenigstens grösstenteils, zersetzen, bevor man das Persulfat zugibt. Dieses kann z. B. durch etwa 10 Minuten langes Kochen der Lösung geschehen. Das Wasserstoffsuperoxyd durch schweflige Säure zu ersetzen, ist nicht zweckmäßig, da diese nicht nur die höheren Manganoxyde, sondern auch Eisenoxyd reduziert.

2. In manchen Fällen dürfte es ratsam sein, für die Berylliumbestimmung in hochlegierten Stählen das Acetat- mit dem Oxychinolin-Verfahren zu kombinieren. Man nimmt zunächst eine Acetatfällung vor. Das eingeeengte Filtrat versetzt man mit einer essigsäuren Oxychinolinlösung. Durch die Acetatfällung wird fast alles Vanadin, aber nicht alles Aluminium beseitigt, während durch die Oxychinolinfällung der Rest des Aluminiums, sowie des Nickels und Molybdäns entfernt wird. Nach diesem kombinierten Verfahren kann man alle hochlegierten Stähle auf Beryllium untersuchen. Bei Stählen mit höheren Gehalten an Mangan

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 87, 273 (1932).

kann man das Mangan mittels der Chloratmethode<sup>1)</sup> oder der Persulfatmethode<sup>2)</sup> abscheiden. Die Chloratfällung macht man zweckmäßig im Anschluss an die nach der Oxydation mit Persulfat bei Gegenwart von Silbernitrat vorgenommene Fällung mit Ammoniak. Der Niederschlag wird in 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und etwas Wasserstoffsuperoxyd gelöst und letzteres durch 10 Minuten langes Kochen zersetzt. Hierauf gibt man 5 g Kaliumchlorat zu und dampft die Lösung auf  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens bis zum Entweichen dichter, weisser Nebel ein. Nach dem Abkühlen wird durch Asbest filtriert und zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen (bei Verwendung von Papierfiltern ist die Lösung mit Wasser auf etwa 100 *ccm* zu verdünnen).

Die Persulfatfällung nach v. Knorre wird unmittelbar vor der Silber-Ion-Persulfatoxydation ausgeführt. Sind die zu trennenden Mengen einigermaßen erheblich, so wiederholt man die Fällung.

3. Über das Verhalten des Molybdäns bei der Tannin-Acetatfällung machen L. Moser und J. Singer<sup>3)</sup> die folgenden sich widersprechenden Angaben: Auf Seite 682 steht: So werden die Hydrate oder basischen Acetate von Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Zirkonium, Thor, Wolfram, Vanadin und Molybdän von Gerbsäure in Gegenwart einer grösseren Menge eines Elektrolyten gefällt.

Auf Seite 683 heisst es: Da die Molybdänsäure mit Säuren echte Lösungen bildet, ist die Bildung der Adsorptionsverbindung nur in neutraler Lösung möglich.

Auf Seite 687 schreiben die Verfasser: Die Trennung des Berylliums von Molybdän lässt sich nicht mit Gerbsäure durchführen, weil der sich primär bildende Niederschlag von Molybdänsäure-Gerbsäure wegen der leichten Löslichkeit von freier Molybdänsäure in Essigsäure oder Ammoniak wieder in Lösung geht.

Bei der Nachprüfung dieser Angaben haben wir folgende Feststellungen gemacht:

Beim Versetzen einer neutralen oder essigsauren Ammoniummolybdatlösung mit Tannin erhält man eine starke Orangefärbung; auf Zusatz von Ammoniumacetat oder -nitrat fallen Niederschläge aus. Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Ammoniummolybdatlösung mit Tannin, so erhält man eine braungelbe Färbung; bei Zusatz von Ammoniumacetat bekommt man einen Niederschlag von orangegelber Färbung. In Essigsäure sind die Niederschläge etwas löslich,

---

<sup>1)</sup> W. Hampe, Chem. Ztg. 7, 73 (1883) und 9, 1478 (1885); vergl. diese Ztschrft. 42, 735 (1903).

<sup>2)</sup> G. v. Knorre, Ztschrft. f. angew. Chem. 14, 1149 (1901); vergl. diese Ztschrft. 43, 427, 643 (1904).

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 48, 682, 683 u. 687 (1927).

viel leichter jedoch in einem Überschuss von Tannin, besonders in der Wärme. Versetzt man eine Molybdatlösung mit denselben Mengen von Wasser, Acetat, Nitrat und Essigsäure, wie die Metallsalzlösung auf Seite 282 unserer früheren Abhandlung, und dann mit Tannin in geringem Überschuss, so erhält man eine fast vollständige Abscheidung des Molybdäns. Enthält die Lösung ausser Molybdän noch eine genügende Menge Eisen(3), so geht das Molybdän, wahrscheinlich als Eisenmolybdat, in den Niederschlag.

#### 4. Bemerkungen über die Trennung von Beryllium und Phosphorsäure.

Bei der Natriumbicarbonattrennung nach Ch. L. Parsons und S. K. Barnes<sup>1)</sup> stören die Phosphate, da sie das Mitfällen von Beryllium verursachen.

Bei der Alkalihydroxyd- und bei der Ammoniumsulfid-Tartrat-trennung bleiben Phosphorsäure und Berylliumoxyd in Lösung; durch die darauffolgende Ammoniakfällung werden beide zusammen niedergeschlagen. Im gewogenen Rohberylliumoxyd kann die Phosphorsäure leicht zurückbestimmt werden.

G. E. F. Lundell und H. B. Knowles<sup>2)</sup> erzielen die Trennung des mit dem Beryllium nahe verwandten Aluminiums von Phosphorsäure durch Fällung des Aluminiums mit Oxychinolin und Ammoniak. Beryllium kann auf diese Weise nicht von Phosphorsäure getrennt werden. — Das Berylliumammoniumphosphat fällt bereits bei (schwach) saurer Reaktion nahezu vollständig aus. Bei Gegenwart von Phosphaten geben deshalb alle jene Verfahren wie die mit Oxychinolin, mit Ammoniumacetat und mit Tannin-Acetat, bei welchen in essigsaurer, Ammoniumsalz enthaltender Lösung gearbeitet wird, keine vollständige Trennung des Berylliums von seinen Begleitmetallen. Beträgt der Phosphorsäuregehalt, wie in den Berylliumstählen, höchstens einige Hundertstel Prozent, so ist der durch die Phosphorsäure bedingte Minderbefund an Beryllium in den meisten Fällen praktisch belanglos, zumal 3 Teile Phosphor nur 1 Teil Beryllium entsprechen.

5. Von verschiedenen Verfassern wird behauptet, dass der Berylliumhydroxyd-Niederschlag bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen werden muss, da sonst die Gefahr bestehe, dass beim Glühen sich etwas Beryllium als Chlorid verflüchtigt. Vergl. z. B. B. Bleyer und K. Boshart<sup>3)</sup>. — L. Moser und J. Singer<sup>4)</sup> sind der Meinung, dass man beim Glühen nach dem Eindampfen einer Beryllium enthaltenden Lösung in Gegenwart

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **46**, 292 (1907).

<sup>2)</sup> Bureau Standards Journ. Research Paper **3**, Nr. 86, 92 (1929).

<sup>3)</sup> Diese Ztschrft. **51**, 748 (1912).

<sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. **48**, 674 (1927).



von Ammoniumchlorid durch Verflüchtigung von Berylliumchlorid einen Verlust an Beryllium erleiden kann. — H. Rose<sup>1)</sup> schreibt, dass Berylliumoxyd beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid in Chlorid übergeführt wird, aber nur teilweise.

Was das nahe verwandte Aluminium anbelangt, so hat H. W. Daudt<sup>2)</sup> bereits festgestellt, dass Aluminiumhydroxyd mit einer 1%igen und auch 5%igen Ammoniumchloridlösung ausgewaschen werden kann, ohne dass beim nachfolgenden Glühen eine Bildung von flüchtigem Chlorid stattfindet. W. F. Hillebrand<sup>3)</sup> sowie G. Jander und B. Weber<sup>4)</sup> haben diese Angabe von Daudt bestätigt. Letztere<sup>5)</sup> haben ausserdem festgestellt, dass man reine Aluminiumchloridlösungen ohne Verlust in Oxyd überführen kann. Hinsichtlich des Berylliums haben K. Mieleitner und H. Steinmetz<sup>6)</sup> schon mitgeteilt, dass das wasserhaltige Berylliumchlorid ( $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) beim Erhitzen im Chlorstrom sowie an der Luft zu Berylliumoxyd und Chlorwasserstoff zersetzt wird und dass dabei wasserfreies Berylliumchlorid in nachweisbarer Menge nicht gebildet wird.

Um zur Klärung der Frage beizutragen, haben wir die nachfolgenden Versuche angestellt:

1. 5,24 g Berylliumchloridlösung, entsprechend 0,0930 g BeO, wurden mit 5 *ccm* verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke eingedampft; dann wurde vorsichtig auf der Eisenplatte erhitzt, wobei sich die Mischung stark aufblähte, schliesslich wurde  $\frac{1}{4}$  Stunde im elektrischen Ofen auf 1100° erhitzt. Der Glührückstand wog 0,0929 g und war chloridfrei.

2. 0,0920 g BeO wurden mit 3 g reinem Ammoniumchlorid gemischt; das Gemisch wurde ganz vorsichtig erhitzt, bis alles Ammoniumchlorid wegsublimiert war, der Rückstand  $\frac{1}{4}$  Stunde im elektrischen Ofen auf 1100°. Auswage 0,0919 g.

Der Rückstand wurde noch zweimal mit je 2–3 g in derselben Weise behandelt; eine Gewichtsabnahme fand nicht statt.

3. a) 10,32 g salzsaure Berylliumlösung, entsprechend 0,1833 g BeO, wurden mit Ammoniak gefällt; das Hydroxyd wurde auf dem Filter mit 15 *ccm* 10%iger Ammoniumchloridlösung übergossen, die Flüssigkeit ablaufen gelassen, der Niederschlag mit dem Filter in einem Platintiegel vorsichtig getrocknet, verascht und geglüht; der Rückstand wog 0,1831 g.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. **74**, 571 (1848).

<sup>2)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 847 (1915); vergl. diese Ztschrift. **55**, 486 (1916).

<sup>3)</sup> Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, S. 108 (1919).

<sup>4)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. **131**, 269 (1923); vergl. diese Ztschrift. **65**, 80 (1924/25).

<sup>5)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. **131**, 268 (1923).

<sup>6)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. **80**, 73 (1913).

b) Bei diesem Versuch wurde 5%ige Ammoniumchloridlösung verwendet; im übrigen wurde wie bei a) verfahren;

angewendet: 0,1833 g BeO; gefunden: 0,1831 g BeO.

Aus den vorstehenden Versuchsergebnissen ersieht man, dass ein Verlust an Beryllium durch Verflüchtigung von Chlorid nicht stattfindet, wenn man den Hydroxydniederschlag verascht, bevor er ammoniumchloridfrei ausgewaschen ist. Ferner ergibt sich, dass man Berylliumchloridlösungen durch Glühen nach dem Abdampfen ohne Verlust in chloridfreies Oxyd überführen kann.

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Forst.

Fällungsreaktionen. Eingehende Studien über fraktionierte Fällung, insbesondere über den Einschluss von Fremdstoffen, haben O. Ruff und E. Ascher<sup>1)</sup> durchgeführt. Eine Zusammenstellung der experimentell erhaltenen Ergebnisse ist zunächst aus der nachstehenden Tafel gegeben, in der I Trennung erreichbar, II zum Teil erreichbar, III nicht erreichbar bedeuten.

| Salzpaar   | Verhältnis<br>der<br>Löslich-<br>keits-<br>produkte | Struktur-<br>verhältnis | Unter-<br>schied<br>der<br>Gitter-<br>kon-<br>stante im<br>Mittel<br>in % | Gehalt des Nieder-<br>schlages an dem<br>leichter löslichen<br>Salz |                                       | Ergebnis der frak-<br>tionierten Fällung |
|--|---|-------------------------|---|---|---------------------------------------|--|
|  |   |                         |   | kurznach<br>der<br>Fällung  | im<br>Gleich-<br>gewichts-<br>zustand |  |
| BaSO <sub>4</sub> /BaCrO <sub>4</sub>              | 5 · 10 <sup>-1</sup>                                | Isomorphie              | 3,2   | 50  | etwa 50                               | III                                      |
| BaSO <sub>4</sub> /PbSO <sub>4</sub>               | 1 · 10 <sup>-2</sup>                                | „                       | 4,6   | etwa 28   | (25)                                  | III                                      |
| AgBr/AgCl  | 2 · 10 <sup>-3</sup>                                | „                       | 4,2   | >0,3  | 0,3                                   | III                                      |
| PbCrO <sub>4</sub> /BaCrO <sub>4</sub>             | 1 · 10 <sup>-4</sup>                                | ?                       | —   | 0,00  | 0,00                                  | I  |
| BaSO <sub>4</sub> /Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,8 · 10 <sup>-6</sup>                              | Isodimorphie?           | ?   | etwa 0,4  | 0,00                                  | I  |
| PbCrO <sub>4</sub> /PbSO <sub>4</sub>              | 1,8 · 10 <sup>-6</sup>                              | „                       | ?   | etwa 8  | 0,00                                  | I  |
| BaCrO <sub>4</sub> /SrCrO <sub>4</sub>             | 5 · 10 <sup>-6</sup>                                | Isodimorphie?           | ?   | nachweisb.  | 0,00                                  | I  |
| ZnS/MnS  | 1 · 10 <sup>-8</sup>                                | Krystallähn.            | —   | „   | nachweisb.                            | II                                       |
| CuS/ZnS  | 7 · 10 <sup>-22</sup>                               | „                       | —   | „   | (0,00)                                | I  |
| CaCO <sub>3</sub> /NaNO <sub>3</sub>               | etwa 10 <sup>-7</sup>                               | Isomorphie              | 0,47  | „   | 0,00                                  | I  |
| AgBr/NaBr  | etwa 10 <sup>-13</sup>                              | „                       | 3,1   | „   | (0,00)                                | I  |

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 185, 369, 387 (1930).

Für die Aufnahme von Einschlüssen in wachsenden Krystallen sind zwei Umstände von Bedeutung, die Affinitätsverhältnisse und die Güte der Gleichgewichtseinstellung. Wenn die Affinität zwischen den gleichen und ungleichen krystallbildenden Molekülararten zueinander und untereinander nur wenig verschieden ist, so wird das Zahlenverhältnis der auf die Oberfläche des Krystalls stossenden Molekülararten wesentlich für dessen Zusammensetzung, es fallen Mischkrystalle und ähnliche Formen. Ist die Verschiedenheit der Affinitäten grösser, so bilden sich bei vollkommener Einstellung des Gleichgewichts nur entweder die Krystalle der reinen Salze oder ihre Verbindungen höherer Ordnung (Doppelsalze, Komplexsalze).

Kennzeichen eines geringen Affinitätsunterschiedes dieser Art sind ähnliche räumliche Verhältnisse, Ionengemeinschaft und ähnliche Löslichkeitsprodukte bei den sich zusammenfindenden Molekülararten. Es konnte festgestellt werden, dass bei räumlich ähnlichen Verhältnissen und bei Ionengemeinschaft ein Unterschied der Löslichkeitsprodukte von 3 bis 4 Zehnerpotenzen genügt, um bei sehr langsamer Fällung noch praktisch vollkommene Trennung zu erhalten. Unvollkommenheit der Gleichgewichtseinstellung führt zum Einbau von Fremdmolekülen, die bei langsamerem Arbeiten durch Ionenaustausch oder Rückdiffusion in die Lösung aus dem Krystallgitter wieder verschwinden. Ausserdem veranlasst mangelhafte Gleichgewichtseinstellung Unordnung im Aufbau des Krystallgitters, gefolgt von der Bildung einzelner Atomgruppen von stärker ungesättigtem Charakter und von Hohlräumen, die beide zur Bildung von Fremdmolekülen, bezw. capillarem Aufsaugen von Lösungen führen.

Untersuchungen von Z. Karaoglanov und B. Sagortschev<sup>1)</sup> über den Mechanismus von Fällungsvorgängen, insbesondere bei Reaktionen zwischen  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , führten zu folgendem Ergebnis. Beim Vermischen der beiden Lösungen entstehen gleichzeitig und unabhängig voneinander solche Produkte, die der Ionenzusammensetzung der Lösungen entsprechen. Damit ist im Niederschlag jedoch noch kein stationärer Zustand erreicht. Das in ihm wahrscheinlich als unabhängige Phase enthaltene sekundäre Fällungsprodukt wandelt sich um, indem in dem System fester Stofflösung ein fester Stoff mit einem grösseren Löslichkeitsprodukt in einen anderen mit einem geringeren Löslichkeitsprodukt übergeht.

Die wahrscheinlichen Faktoren, die die Geschwindigkeit der Umwandlung bestimmen, sind die Löslichkeitsprodukte des Hauptproduktes und des sekundären Fällungsproduktes, die Zusammensetzung der flüssigen Phase, die Oberflächengrösse des sekundären Produktes, die Temperatur, das Rühren und die Diffusion. Wenn die feste Phase z. B. aus  $\text{PbSO}_4$  und  $(\text{PbCl})_2\text{SO}_4$  und die flüssige aus  $\text{PbCl}_2$ -Lösung besteht, so verläuft die Umwandlung von  $(\text{PbCl})_2\text{SO}_4$  in  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{PbCl}_2$  um so langsamer, je mehr sie fortgeschritten ist und je konzentrierter die  $\text{PbCl}_2$ -Lösung ist.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **194**, 151 (1930); **195**, 105, 113 (1931); vergl. auch diese Ztschrft. **84**, 465 (1931).

Eine bestimmte Zeit nach der Fällung erreicht der Umwandlungsgrad eine bestimmte Stufe.

Wenn aber gleiche Schwefelsäuremengen unter gleichen Versuchsbedingungen mit äquivalenten Mengen  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{PbBr}_2$  gefällt werden, so entstehen zunächst äquivalente Mengen von den sekundären Produkten  $(\text{PbCl})_2\text{SO}_4$  und  $(\text{PbBr})_2\text{SO}_4$ , die nach bestimmten Zeiten proportional ihrer Menge umgewandelt werden. Das gleiche gilt auch für den Fall, dass gleiche Mengen  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  unter gleichen Bedingungen mit äquivalenten Mengen  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{PbBr}_2$  gefällt werden.

Beim Studium der Fällungsvorgänge zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{PbCl}_2$  und zwischen  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  und  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{PbBr}_2$  haben Z. Karaoglanov und B. Sagortschev<sup>1)</sup> folgende Beobachtungen gemacht.

Wenn Bariumchlorid in Gegenwart von Salzsäure mit Schwefelsäure versetzt wird, ist der Niederschlag weniger chlorhaltig als bei der umgekehrten Fällung oder wenn im System Bariumchlorid im Überschuss vorhanden ist. Die Anwesenheit von Salzsäure ist auf den Chlorgehalt des Bariumsulfatniederschlags ohne Einfluss.

Bei der Reaktion zwischen Ammoniumoxalat- und Calciumchloridlösung enthält der entstehende Niederschlag von Calciumoxalat unabhängig von den Fällungsbedingungen kein Chlor.

Bei der Reaktion zwischen Schwefelsäure und Bleichloridlösung ist der Chlorgehalt des Bleisulfatniederschlags erheblich geringer, wenn die Fällung langsam ausgeführt wird, ebenso nimmt beim Rühren der Flüssigkeit während der Fällung die Chlormenge im Niederschlag ab. Gegenwart von Salzsäure beeinflusst die Ergebnisse nur unwesentlich. Ferner ist beim Füllen von Bleichlorid mit Schwefelsäure der Chlorgehalt erheblich geringer, nimmt aber auch mit der Zeit langsamer ab, als wenn Schwefelsäure mit Bleichlorid gefällt wird.

Beim Zusammengeben von Ammoniumchromat- und Bleichloridlösung enthält der Niederschlag von Bleichromat verhältnismäßig wenig Chlor, diese Menge wird auch mit der Zeit nicht wesentlich verändert. Bei Ersatz des Bleichlorids durch Bleibromid ist der Bromgehalt des Niederschlags dagegen grösser, nimmt aber mit der Zeit schneller ab. Ferner ist, wenn  $\text{PbBr}_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  gefällt ist, unter sonst gleichen Bedingungen der Bromgehalt erheblich geringer als bei umgekehrter Fällung.

In einer weiteren Mitteilung berichteten Z. Karaoglanov und B. Sagortschev<sup>2)</sup> über den Mechanismus der Fällungsvorgänge zwischen Bleiacetat und Kaliumrhodanid und die Eigenschaften des dabei gebildeten basischen Bleirhodanids  $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$  oder Bleirhodanids  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ . Es zeigte sich, dass die Wechselwirkung zwischen  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  und  $\text{KCNS}$  nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **198**, 352 (1931). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **202**, 62 (1931).



verläuft, wenn das Verhältnis  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{KCNS} > 2$  ist oder wenn die Wasserstoff-Ionen-Konzentration gross ist. Ist letztere dagegen klein und das Verhältnis  $> 1$ , so verläuft die Fällung nach der Gleichung  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{KCNS} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})\text{CNS} + \text{CH}_3\text{COOK} + \text{CH}_3\text{COOH}$ . Nach dieser Gleichung verläuft die Reaktion ferner, wenn  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in Gegenwart von viel  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  mit KCNS gefällt wird.

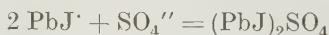
Die Löslichkeit von  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$  bei  $25^\circ$  beträgt 5,3470 g oder 16,55 Millimol/Liter, die des  $\text{Pb}(\text{OH})\text{CNS}$  nur den 25. Teil davon.

Untersuchungen über die Fällung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$  ergaben, dass der gebildete Niederschlag stets rhodanhaltig ist und der Fällungsvorgang in grossen Zügen auf die gleiche Weise verläuft wie die gegenseitige Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einerseits und  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{PbBr}_2$  andererseits. Im Vergleich zu den Halogenen ist jedoch die CNS-Menge im Niederschlag von Bleisulfat erheblich geringer. Daraus folgt, dass beim Fällen mit  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$  die sekundären Vorgänge in geringerem Maß verlaufen. Die entsprechenden Löslichkeiten für  $\text{PbX}_2$  betragen bei  $25^\circ\text{C}$ :  $\text{PbCl}_2$  38,9,  $\text{PbBr}_2$  26,46 und  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$  16,55 Millimol/Liter.

Die Umsetzung zwischen  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$  zeigt, dass primär reines Bleioxalat gefällt wird, mit dem Stehen desselben jedoch die CNS-Menge im Niederschlag ständig zunimmt. Eine Darstellung der Verbindung  $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Pb}(\text{CNS})_2$  in reinem Zustand war mit grossen Schwierigkeiten verknüpft.

Kürzlich haben Z. Karaoglanov und B. Sagortschev<sup>1)</sup>, ferner die Fällungsvorgänge studiert, bei denen Pb- und J-Ionen beteiligt sind. Bei Fällungen von Schwefelsäure-, Natriumoxalat- und Ammoniumchromatlösungen mit Bleijodidlösung liessen sich keine Nebenreaktionen feststellen. Wenn die gleichen Reaktionen dagegen in Gegenwart von Kaliumjodid durchgeführt werden, erhält man bei Schwefelsäure zunächst eine Ausscheidung von goldgelbem Bleijodid, das erst darauf allmählich in Bleisulfat übergeht und dessen Krystallisationsgeschwindigkeit nur sehr gering ist.

Aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumjodid wird durch Zusatz von Bleinitrat zunächst ein weisses Komplexsalz gemäß der Reaktionsgleichung



ausgefällt, das darauf allmählich in Bleisulfat und Bleijodid zerlegt wird und infolge der Adsorption des letzteren am Sulfat eine gelbe Färbung annimmt. Bei Ersatz der Jodide durch die entsprechenden Bromide und Chloride finden diese Adsorptionerscheinungen nur in erheblich vermindertem Maß statt.

H. Brückner.

Eine optische Methode zum Studium reversibler organischer Oxydations-Reduktionssysteme haben W. H. Hunter und D. E. Kvalnes<sup>2)</sup> benutzt, und zwar zunächst bei Parabenzochinonen. Sie basiert auf folgender Überlegung: Wenn ein Mol Hydrochinon ( $\text{H}_2\text{Q}$ ) in

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **203**, 390 (1932). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2869 (1932).

Lösung ist mit einem Chinon ( $Q'$ ), so stellt sich ein Gleichgewicht ein:  $H_2Q + Q' \rightleftharpoons H_2Q' + Q$ . Dasselbe wird erreicht, wenn man von dem Paar  $H_2Q' + Q$  ausgeht. Ist das Paar  $H_2Q + Q$  aus einem optisch aktiven Hydrochinon und einem gleichen Chinon zusammengesetzt, so ist es möglich, die Konzentration jeder am Gleichgewicht beteiligten Substanz zu bestimmen. Damit hat man die Möglichkeit, den Grad der Oxydationskraft einer Reihe von Hydrochinon-Chinonpaaren ( $H_2Q' - Q'$ ) gegen ein optisch aktives Paar ( $H_2Q^* - Q^*$ ) als Standardpaar zu bestimmen. Durch die Art dieser Messung wird das Gleichgewicht in keiner Weise beeinflusst. Jedoch bedarf es eines optischen Paares ( $H_2Q^* - Q^*$ ), dessen Komponenten einen möglichst grossen Unterschied der spezifischen Rotation zeigen. Deshalb wurde das Paar d-Campfersulfonsäure-2.5 Dimethylhydrochinon und sein entsprechendes Chinon als Standardpaar gewählt. Diese beiden Stoffe sind nicht allzuschwer in reinem Zustand zu bekommen. Als Lösungsmittel wird wegen seines nicht polaren Charakters Benzol verwendet. Der Einfluss eines optisch aktiven Chinons auf ein inaktives Hydrochinon (und umgekehrt) lässt sich nicht messen, weil sich sofort das Gleichgewicht einzustellen beginnt. Doch kann man, wenn man  $H_2Q^*$  und  $Q^*$  zusammen gibt und die Rotation misst, feststellen, ob eine Assoziation statt hat oder nicht. Im letzteren Fall muss die gemessene Drehung gleich der Summe der spezifischen Drehungen der Komponenten sein.

Eine bestimmte Menge eines Chinons und eine bestimmte Menge eines optisch aktiven Hydrochinons werden in genügend Benzol gelöst. Diese Lösung lässt man mehrere Stunden stehen. Dann wird sie auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und ihre Drehung gemessen. Dies wird zu verschiedenen Zeiten wiederholt. Die Drehung steigt langsam auf einen bestimmten Wert, bleibt für mehrere Stunden auf diesem stehen und fällt dann wieder. Die Einstellung dauert von wenigen Stunden bis zu einem Tag. Es werden mehrere Bestimmungen bei ganz verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Weil die Bestimmungen oft sehr lange dauern, muss man die Änderungen der spezifischen Drehungen der einzelnen aktiven Komponenten mit der Zeit messen. Hydrochinon zeigt im Verlauf von mehreren Tagen keine Änderung, Chinon nur eine unbedeutende.

Wenn ein Chinon  $Q'$  und ein Hydrochinon  $H_2Q^*$  zusammengegeben werden, so stellt sich ein Gleichgewicht ein:  $H_2Q^* + Q' = Q^* + H_2Q'$ . Wenn die Konzentration von  $H_2Q^*$  und  $Q'$  zu Beginn 1 war, und die von  $H_2Q'$  und  $Q^*$  im Gleichgewicht  $\beta$  ist, so ist die Konzentration von  $H_2Q^*$  und  $Q'$  im Gleichgewicht  $(1-\beta)$ . Die Gleichgewichtskonstante ist

dann:  $K = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}$ . Um  $\beta$  berechnen zu können, muss man die wahre

Drehung  $H_2Q^*$  beim Beginn (A), die von  $Q^*$ , wenn alles  $H_2Q^*$  in  $Q^*$  umgewandelt worden ist (B) und die beobachtete Drehung (C) kennen. Im Gleichgewicht ist dann der Anteil von  $H_2Q^*$  an der Rotation

$A(1-\beta)$ , und der von  $Q^*$  ist  $B\beta$ . Also:  $C = A(1-\beta) + B\beta$  und  $\beta = \frac{C-A}{B-A}$ .

$\beta$  ist dann ein Maß für die Oxydationskraft des Systems  $H_2Q' + Q'$ , bezogen auf das Standardsystem  $H_2Q^* + Q^*$  in dem gegebenen Lösungsmittel.

Die Umwandlung  $\beta_0$  irgend eines Chinons  $Q'$  ist dann definiert als die prozentuale Umwandlung von  $H_2Q^*$  in  $Q^*$ , wenn äquimolekulare Mengen  $H_2Q^*$  und  $Q'$  benutzt werden. Ist z. B. das System Chloro- hydrochinon—Chlorochinon ein stärker oxydierendes als das System Hydrochinon—Benzochinon, so hat Chlorochinon eine grössere Umwandlung ( $\beta_0$ ) als Benzochinon. Will man nun die ganze Skala nicht auf ein optisch aktives Paar, sondern auf ein normales Chinon, z. B. Benzochinon beziehen, so muss man das Benzochinonäquivalent berechnen. Dies geschieht folgendermaßen: Der Umwandlungswert für 2,6-Dichlorchinon ist 51,2, d. h. ein Mol desselben zu einem Mol  $H_2Q^*$  gefügt, bedingt die Oxydation von 51,2% zu  $Q^*$ . Ist die Konstante  $K$  für den Fall, dass man Benzochinon verwendet, 0,114, so ist die Zahl der Mole Benzochinon, die notwendig ist, um  $H_2Q^*$  zu 51,2% in  $Q^*$  überzuführen,  $X_0$ , durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{\beta_0^2}{(1-\beta_0)(X_0-\beta_0)} = 0,114.$$

Daraus errechnet sich z. B., dass erst 5,2 Mole Benzochinon 1 Mol 2,6-Dichlorchinon entsprechen.

W. Forst.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Dehio. M. Frommes.

**Literatur.** W. I. Petraschenj, Qualitative chemische Analyse, 5. Auflage 1932. Goschimtechisdat, Leningrader Abteilung.

Das in russischer Sprache erschienene Buch, welches dem Studierenden der russischen Hochschulen eine Anleitung zu den praktischen Arbeiten in der qualitativen chemischen Analyse geben soll, bringt zuerst eine von L. M. Uljanischtschewa verfasste, kurze und klare Einführung in die Ionentheorie, sowie weiter eine gute Erläuterung der für das Verständnis der analytischen Chemie notwendigen Grundbegriffe.

Die Besprechung der einzelnen analytischen Gruppen der Elemente ist klar und beschränkt sich in der Hauptsache auf das Wichtigste, wobei auch bei jeder Gruppe eine kurze Erläuterung der chemischen Eigenschaften der in derselben zusammengefassten Elemente gegeben wird. Am Schluss jeder Gruppe findet sich eine tabellarische Zusammenstellung der im Text erwähnten analytischen Eigenschaften sowie ein systematischer Analysengang.

Die bei den einzelnen Gruppen angegebenen Vorproben sowie die Vorbereitung des Materials zur Analyse werden zum Schluss der Abteilung „Kationen“ nochmals zusammenfassend besprochen. Es wäre ganz erwünscht, wenn bei der Fällung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid oder des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat auch die

Krystallformen der Niederschläge angegeben, oder dieselben bildlich dargestellt wären, wie solches bei den mikrochemischen Reaktionen von Kobalt, Zink u. a. geschehen ist. Ebenso wäre für den Anfänger auch eine zusammenfassende, kurze Erläuterung über die Aufschliessung der unlöslichen Verbindungen wie Oxyde, Sulfate usw. ganz erwünscht.

Von den mikrochemischen Reaktionen werden die wichtigsten neueren Reaktionen angegeben und ebenso auch manche Tüpfelmethode.

In der Abteilung „Anionen“ fehlen Cyan-, Ferricyan-, Ferrocyan- und Rhodanwasserstoff, deren Verbindungen nur kurz bei den Kobalt- und Eisenverbindungen besprochen werden.

Das 448 Seiten umfassende Buch gibt dem Studierenden einen klaren Einblick in die bei der Analyse sich abspielenden Vorgänge und ermöglicht ihm, dieselben mit Verständnis und nicht nur rein mechanisch auszuführen. Dank der reichlich vorhandenen Literaturangaben ist es jedem möglich, sich eingehender über alles zu unterrichten. W. Dehio.

**Nachweis und Bestimmung des Berylliums und seine Trennung von anderen Elementen.** Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Beryllium empfiehlt J. M. Kolthoff<sup>1)</sup> zwei Adsorptionsindikatoren: 1, 2, 5, 8-Oxyanthrachinon und Curcumin. Ersterer ist identisch mit dem von Hellmut Fischer<sup>2)</sup> zum selben Zweck verwendeten Chinalizarin.

Das Curcumin wird in schwach alkalischer Lösung durch Berylliumhydroxyd unter Bildung einer orangeroten Farbe adsorbiert. 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung werden mit einem Tropfen Indikator (0,1%ige alkoholische Lösung), 0,5 *ccm* (höchstens 1 *ccm*) 4 n-Ammoniumchloridlösung und 6–8 Tropfen 4 n-Ammoniak versetzt. Eine Lösung, welche 50 *mg* Beryllium im *l* enthält, gibt einen flockigen, roten Niederschlag; mit 1 *mg* Beryllium im *l* ist die Farbe orangerot. Macht man neben der Prüfung einen Leerversuch, so kann die Empfindlichkeit der Reaktion auf 0,05 *mg* Beryllium im *l* gesteigert werden. Die Farbe des Leerversuches ist gelbbraun. Das Aussehen der Lösung ändert sich beim Stehen, da der Farblack ausflockt. Nach längerem Stehen (über Nacht) sinkt die Adsorptionsverbindung auf den Boden des Reagensglases und kann dann zur colorimetrischen Bestimmung des Berylliums dienen. Nach Ansicht des Verfassers ist die Reaktion für die quantitative colorimetrische Bestimmung von Beryllium in Konzentrationen zwischen 1 und 0,05 *mg* im *l* sehr geeignet. Wichtig ist, dass die Farben nach derselben Zeit verglichen werden. Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Barium beeinträchtigen die Reaktion nicht. Magnesium schwächt die Empfindlichkeit, aber nur unerheblich, da 1 *mg* Beryllium im *l* in Gegenwart von 1 *g* Magnesium nach dem beschriebenen Verfahren nachgewiesen werden kann. Aluminium stört, da es ebenfalls einen gefärbten Lack bildet. Durch Behandlung der schwach sauren Lösung mit einem Überschuss von Natriumfluorid wird die Hauptmenge des Aluminiums in Form von

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 393 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. **88**, 30 (1932). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **72**, 157 (1927); **73**, 54 (1928).



Aluminiumnatriumfluorid ausgefällt [Methode von W. Gibbs<sup>1)</sup>]; der in Lösung verbleibende Rest beeinträchtigt die Farbenreaktion nicht. Nach einstündigem Stehen wird filtriert und das Filtrat in der oben beschriebenen Weise behandelt. 1 mg Beryllium im l konnte in Gegenwart von 1 g Aluminium im l nachgewiesen werden. Natriumfluorid schwächt die Empfindlichkeit der Reaktion auf Beryllium etwas.

Dreiwertiges Eisen kann in derselben Weise wie Aluminium unschädlich gemacht werden. Noch einfacher ist es, nach Ansicht des Verfassers, das Eisen bei Zimmertemperatur durch Natriumhydroxyd auszufällen. 2 mg Beryllium im l konnten in Gegenwart von 1 g Eisen im l leicht nachgewiesen werden. (In Anbetracht des grossen Adsorptionsvermögens des Ferrihydroxydes, besonders des kalt gefällten, dürfte es zweckmäßiger sein, die Hauptmenge des Eisens, wenn angängig, durch Ausätherung nach dem bekannten Verfahren von Rothe zu entfernen. M. F.) In stark alkalischen Lösungen reagiert Beryllium nicht mit Curcumin, da Berylliumhydroxyd wieder aufgelöst wird. Unter dieser Bedingung gibt Magnesium eine deutliche Farbreaktion, jedoch ist diese nicht so empfindlich wie diejenige mit Titangelb<sup>2)</sup>.

F. G. Hills<sup>3)</sup> hat mit der Kolthoffschen Curcuminreaktion bei künstlichen Gemischen recht gute Resultate erzielt, bei Mineralien jedoch schlechte. Der Verfasser hält es für möglich, dass die schlechten Resultate durch eine mangelhafte Ausführungsweise verschuldet sind. Auch G. Rienäcker<sup>4)</sup> hat keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten.

[Leider hat Kolthoff nicht angegeben, mit welchem Curcumin er gearbeitet hat. Mit dem Namen Curcumin werden mehrere Farbstoffe ganz verschiedener Zusammensetzung bezeichnet:

a) der natürliche Farbstoff aus den Rhizomen von Curcumaarten Diferuloylmethan ( $C_{21}H_{20}O_6$ ) nach V. Lampe<sup>5)</sup>. Dieser Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) Sulfanilsäureazodiphenylaminsulfosäure<sup>6)</sup>. Als Indikator dient eine 0,1%ige alkoholische Lösung;  $p_H$  7,4–8,6<sup>7)</sup>. Dasselbe<sup>7)</sup> Umschlagsintervall wird von H. Beckurts<sup>8)</sup> für die Curcumatinktur angegeben.

c) Curcumin S, ein Stilbenfarbstoff, Azoxyazodistilbentetrasulfosäure. Dieser Farbstoff ist in Alkohol unlöslich<sup>9)</sup>. — Die Firma Schering-Kahlbaum führt in ihrer Preisliste 1932 ein Curcumin für die anorganische Mikroanalyse nach Behrens-Emich und für die Tüpfelanalyse nach Feigl usw.; ausserdem den Indikator Curcumin (Brillantgelb), wasserlöslich, Umschlagsintervall  $p_H$  7,4–8,5<sup>7)</sup>. — Siehe auch diese Ztschrft. 27, 43 und 244 (1888). M. F.]

<sup>1)</sup> Americ. Journ. Science [2] 37, 356 (1865). — <sup>2)</sup> J. M. Kolthoff, vergl. diese Ztschrft. 74, 254 (1928). — <sup>3)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 31 (1932). — <sup>4)</sup> Diese Ztschrft. 88, 29 (1932). — <sup>5)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 51, 1347 (1918). — <sup>6)</sup> J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, S. 61 (1931). — <sup>7)</sup> Auffallend ist die Übereinstimmung der Umschlagsintervalle. M. F. — <sup>8)</sup> Die Methoden der Maßanalyse I, S. 111 (1931). — <sup>9)</sup> F. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe, 2. Aufl., S. 69 (1924).

Die älteste und wohl auch heute noch fast ausschliesslich angewendete Wägungsform des Berylliums ist die als Berylliumoxyd. Ihr geht meistens die Fällung mit Ammoniak als Berylliumhydroxyd voraus, obschon diese Mängel aufweist. Das Berylliumhydroxyd scheidet sich nämlich in kolloidaler, schwer filtrier- und auswaschbarer Form ab, neigt sehr zur Adsorption von Fremdkörpern und ist nicht genügend unlöslich. B. Bleyer und K. Boshart<sup>1)</sup> sind der Ansicht, dass die Fällung des Berylliums mit wässrigem Ammoniak dann vollständig ist, wenn man bei Gegenwart von Ammoniumsalzen in der Kälte arbeitet. L. Moser und J. Singer<sup>2)</sup> haben bei der Nachprüfung in der Regel etwas zu niedrige Zahlen erhalten: angewendet: BeO 0,0545g, gefunden: BeO 0,0542, 0,0541, 0,0539, 0,0542, 0,0541. Der durchschnittliche Fehler beträgt  $-0,4\text{ mg}$  oder  $-0,7\%$  BeO. Während Bleyer und Boshart ihre Feststellung lediglich auf eine Anzahl von Analysenergebnissen gründen, haben Moser und Singer ausserdem direkte Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen.

Die Ergebnisse der letzteren sind folgende:

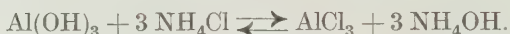
| Lösungsmittel   | Milligramm BeO/Liter |
|---|----------------------|
| Wasser . . . . .  | 2,0                  |
| 1%ige $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung . . . . .                                  | 2,5                  |
| 2 „ „ . . . . .   | 2,5                  |
| 0,1%iges wässriges Ammoniak . . . . .   | 2,5                  |
| 1 „ „ „ . . . . .   | 4,5                  |
| 1%ige $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung + 1%iges wässriges<br>Ammoniak . . . . .   | 4,5                  |
| 1%ige $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung + 0,1%iges wässriges<br>Ammoniak . . . . . | 3,0                  |

[Obschon die Löslichkeit des Berylliumhydroxydes mit der Temperatur zunimmt, fällen mehrere Forscher, besonders aus Amerika und England, bei Siedehitze, vermutlich, weil sich der dann erhaltene Niederschlag infolge seiner weniger kolloidalen Beschaffenheit besser filtrieren und auswaschen lässt, als der in der Kälte erhaltene. Der Berichtersteller gibt der Fällung bei Siedehitze (1 Minute kochen) ebenfalls den Vorzug: um die geringe in Lösung verbliebene Berylliummenge zu gewinnen, wird das eingeeengte Filtrat in der Kälte mit Ammoniak nachgefällt. Das Abfiltrieren und Auswaschen der hierbei erhaltenen minimalen Berylliummenge macht gar keine Schwierigkeiten. M. F.]

L. Moser und E. Irányi<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass man durch passende Ausführung der Hydrolyse, am zweckmäßigsten in Siedehitze und womöglich in saurer Lösung, wasserärmere, dichte, gut filtrierbare Metallhydroxyde erhalten kann. Dazu fanden passende Halogenat-Halogenidsysteme, die eine geeignete End-Wasserstoff-Ionen-Konzentration lieferten, Verwendung. B. Glaßmann<sup>4)</sup> hat bereits die bekannte Jodat-Jodid-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **51**, 748 (1912). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **48**, 674 (1927); vergl. diese Ztschrft. **76**, 174 (1929). — <sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. **43**, 673 u. 679 (1922); vergl. diese Ztschrft. **64**, 444 (1924). — <sup>4)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 3368 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 446 (1907).

Fällung des Aluminiums<sup>1)</sup> auf Beryllium übertragen. L. Moser und J. Singer<sup>2)</sup> erhielten trotz mehrstündigen Kochens, auch bei Zusatz von Natriumbiosulfat, immer im Filtrat eine geringe Menge Beryllium, obwohl vorher keine Jodabscheidung mehr stattgefunden hatte. Weil selbst dieses System, das zu einer vollständigen Neutralisation führt, für Beryllium den Zweck nicht voll erfüllt, so kommt die Anwendung anderer Halogenat-Halogenidsysteme nicht in Frage. Die Verfasser haben dann die von E. Schirm<sup>3)</sup> angegebene Methode der hydrolytischen Fällung des Aluminiums durch Ammoniumnitrit auf das Beryllium übertragen: Nach Schirm ist die Fällung des Aluminiums mit Ammoniumnitrit nicht vollständig, wenn die Lösung viel Ammoniumsalze (mehr als 1%) enthält, weil sich dann folgendes Gleichgewicht bildet:



(Um die geringe, in Lösung gegangene Aluminiummenge zu fällen, gibt Schirm nach Wegkochen der Stickstoffoxyde tropfenweise Ammoniak zu, bis eben der Geruch danach bestehen bleibt, lässt auf dem Wasserbad absetzen und filtriert.) Aber selbst dann, wenn die Lösung nur wenig Ammoniumsalze enthält, befindet sich im Filtrat zuweilen eine geringe Menge Aluminium. Die Verfasser sind der Ansicht, dass diese Tatsache verursacht wird durch die Bildung einer geringen Menge Salpetersäure, die durch Oxydation der in der Lösung durch Zersetzung der salpetrigen Säure sich bildenden Stickstoffoxyde entsteht, besonders dann, wenn diese nicht schnell genug durch Kochen entfernt werden. Bei der Übertragung des Verfahrens auf das Beryllium fanden die Verfasser durchschnittlich um etwa 1% Berylliumoxyd zu wenig, selbst dann, wenn sie bei möglichst geringer Ammoniumsalzkonzentration arbeiteten. Bei tunlichst rascher Entfernung der Stickstoffoxyde, z. B. durch Durchleiten von Luft oder eines anderen nur physikalisch wirkenden Gases, noch einfacher und schneller durch Verflüchtigung als Salpetersäure-Methylester<sup>4)</sup>, gelang die Erfassung der Gesamtmenge des Berylliums. Schon seit längerer Zeit wird das Veresterungsverfahren zur Trennung von salpetriger Säure und Salpetersäure empfohlen. Die Esterbildung erfolgt sehr leicht durch blosse Zugabe von Methylalkohol; da der Ester schon bei  $-12^\circ$  siedet, so ist er rasch verflüchtigt.

Die schwach saure Berylliumsalzlösung wird für je 0,1 g BeO auf etwa 100 ccm verdünnt und vorsichtig mit Natriumcarbonat neutralisiert, die entstandene geringe Trübung in einigen Tropfen verdünnter Säure gelöst. Man erhitzt die nun schwach saure Lösung, am einfachsten unter Durchleiten von Luft, auf ungefähr  $70^\circ$  und fügt für 0,1 g BeO 50 ccm 6%iger Ammoniumnitritlösung und unter Rühren 20 ccm Methylalkohol

<sup>1)</sup> A. Stock, vergl. diese Ztschrft 40, 480 (1901). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 48, 675 (1927). — <sup>3)</sup> Chem. Ztg. 33, 877 (1909); vergl. diese Ztschrft. 49, 313 (1910). Die Reaktion ist schon 1897 von Gillett Wynkoop zur qualitativen Trennung von Al, Fe, Cr von anderen Metallen benutzt worden, siehe Journ. Americ. Chem. Soc. 19, 434 (1897). — <sup>4)</sup> W. M. Fischer und N. Steinbach, Ztschrft. f. anorg. Chem. 78, 134 (1912); vergl. diese Ztschrft. 52, 393 (1913).

zu. Nach einigen Minuten beginnt die Trübung der Lösung, und die Abscheidung von  $\text{Be}(\text{OH})_2$  in dichter Form ist nach ungefähr halbstündigem schwachen Kochen beendet. Man fügt abermals 10 ccm Methylalkohol zu, filtriert nach 10 Minuten und wäscht mit heissem Wasser vollständig aus. Nach dem Trocknen des Niederschlages und nach starkem Glühen wird das Berylliumoxyd gewogen. Der Niederschlag fällt in dichter, leicht filtrier- und auswaschbarer Form. Die mitgeteilten Analysenzahlen sind recht befriedigend.

Über die Bestimmung des Berylliums als Pyrophosphat nach vorangegangener Fällung als Berylliumammoniumphosphat wurde schon wiederholt an dieser Stelle berichtet; siehe C. Rössler<sup>1)</sup>, A. Travers und Frl. Perron<sup>2)</sup>, B. Bleyer und B. Müller<sup>3)</sup>, V. Čupr<sup>4)</sup>. Nach der letzten Veröffentlichung von B. Schmitz<sup>5)</sup> ist bekannt, dass das Magnesiumammoniumphosphat vor allem in neutraler oder in schwach saurer, jedoch nicht in alkalischer Lösung formelrein ausfällt. Die Herstellung einer neutral bleibenden Lösung macht Schwierigkeiten, jedoch ist die erforderliche geringe Wasserstoff-Ionen-Konzentration leicht zu erzielen, wenn man zur schwach mineralsauren Lösung ein Alkalisalz einer organischen Säure, z. B. Essigsäure, in genügender Menge zufügt. Bei Versuchen zur Trennung des Magnesiums vom Aluminium durch Fällung des ersteren in Gegenwart von Sulfosalicylsäure erhielten L. Moser und A. Brukl<sup>6)</sup> stets schön krystallinisches Magnesiumammoniumphosphat, das beim Glühen reinweisses Pyrophosphat lieferte. Fr. L. Hahn, K. Viegeweg und H. Meyer<sup>7)</sup> fällen aus citrat- oder tartrathaltiger Lösung. Alle diese Salze wirken gewissermaßen als Regulatoren für die Abscheidung des krystallinischen Phosphates, denn es findet diese, besonders bei Gegenwart von Sulfosalicylsäure, langsam statt, was auch mit der Stufenregel übereinstimmt. Bei Übertragung dieser Erfahrungen auf das Beryllium haben Moser und Singer wie aus den mitgeteilten Analysenzahlen hervorgeht, mit Ammoniumacetat günstige Ergebnisse erzielt, desgl. mit Sulfosalicylsäure, wenn ihre Menge nicht mehr als das Zehnfache vom Gewicht des Berylliumoxydes betrug. Bei Gegenwart von Weinsäure war die Fällung indessen nicht vollständig.

*Arbeitsvorschrift:* Die schwach saure Berylliumsalzlösung (Sulfat oder Nitrat) wird in einem Erlenmeyer kolben mit 5 g Diammoniumphosphat, 20 g Ammoniumnitrat und 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumacetat versetzt. Man erhitzt zum Sieden und löst den Niederschlag in der eben hinreichenden Menge Salpetersäure (1:2), wobei der mit Gummiwischer versehene Glasstab im Kolben bleibt, um Siedeverzüge zu vermeiden. Dann gibt man aus einer Bürette 2–3%iges Ammoniak allmählich zu (5 bis 6 Tropfen in der Minute), wodurch die langsame Bildung von feinkrystallinischem Beryllium-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **17**, 148 (1878). — <sup>2)</sup> Ann. Chim. [10] **1**, 298 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 377 (1925). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **72**, 269 (1913); vergl. diese Ztschrft. **76**, 180 (1929). — <sup>4)</sup> Diese Ztschrft. **76**, 173 (1929). — <sup>5)</sup> Diese Ztschrft. **65**, 46 (1924/25). — <sup>6)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 383 (1925). — <sup>7)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 971 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 466 (1928).



ammoniumphosphat erfolgt. Wenn kein Niederschlag mehr entsteht, setzt man das Ammoniak rascher zu, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit etwas kaltem Wasser, fügt Phenolphthalein und noch soviel starkes Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit rosenrot gefärbt ist. Nach dem vollständigen Absitzen des Niederschlages (sehr geringe Berylliummengen lässt man am besten über Nacht stehen) filtriert man durch einen Porzellanfildertiegel und wäscht mit 5%iger heisser Ammoniumnitratlösung phosphorsäurefrei aus. [Beim Erhitzen der Ammoniumnitratlösung bildet sich infolge von Hydrolyse freie Säure, welche lösend auf den Niederschlag einwirken kann. Es ist deshalb notwendig, die Waschflüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch zu machen (gelb gegen Methylrot) V. Čupr<sup>1)</sup>]. Man glüht im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz und wägt als Berylliumpyrophosphat. Die von den Verfassern mitgeteilten Zahlen sind recht befriedigend. V. Čupr<sup>1)</sup> konnte die günstigen Resultate von Moser und Singer nicht bestätigen.

O. Ruff und E. Stephan<sup>2)</sup> haben sich ebenfalls mit der Bestimmung des Berylliums als Pyrophosphat beschäftigt. Sie schliessen das Berylliumoxyd mit Natriumbisulfat im Platintiegel auf<sup>3)</sup>, lösen die Schmelze in 2%iger Schwefelsäure, fällen das Platin mit Schwefelwasserstoff und filtrieren. Zu 50 ccm der durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung geben sie 10 ccm 10%iger Ammoniumphosphatlösung und unter Umrühren tropfenweise solange Ammoniak, bis die Flüssigkeit eben nach Ammoniak riecht<sup>4)</sup>. Der gelatinöse Niederschlag wird dann so lange auf dem Wasserbad gelassen, bis er fein krystallin geworden ist und sich am Boden abgesetzt hat. Er lässt sich bequem durch einen Goochtiiegel abfiltrieren und wird darin mit 1%igem warmen Ammoniak 4—5mal gewaschen, da destilliertes Wasser das Berylliumammoniumphosphat in geringer Menge löst. Das nach dieser Arbeitsweise erhaltene Berylliumammoniumphosphat ist nicht formelrein, sondern enthält zuviel Phosphorsäure, entweder weil etwas saures Berylliumphosphat mitfällt oder Alkaliphosphat adsorbiert wird. Bereits Rössler<sup>5)</sup> hat diesen Mehrgehalt an Phosphorsäure festgestellt. Berechnet man das Berylliumoxyd nicht mit dem theoretischen Faktor  $f = 0,260$ , sondern mit einem Korrektionsfaktor, der praktisch  $f = 0,255 \pm 0,002$  ist, so erhält man nach Ruff und Stephan gute Werte.

Zur Trennung des Berylliums von Aluminium und Eisen empfehlen die meisten Arbeiten (aus englisch sprechenden Ländern) über Mineralanalysen das Bicarbonatverfahren von Ch. L. Parsons

<sup>1)</sup> Diese Ztschrift. **76**, 182 (1929). — <sup>2)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. **185**, 217 (1930). — <sup>3)</sup> Anstatt das Berylliumoxyd mit Bisulfat — Pyrosulfat — zu schmelzen, dürfte es einfacher und zweckmäßiger sein, mit einem Gemisch von etwas Flußsäure und Schwefelsäure aufzuschliessen. Da durch dieses Säuregemisch Platingefässe nicht angegriffen werden, spart man die Behandlung mit Schwefelwasserstoff, ausserdem wird bei dieser Arbeitsweise nicht unnötig Alkalisalz in die Lösung gebracht. M. F. — <sup>4)</sup> Sicherer als durch den Geruch stellt man m. E. die alkalische Reaktion durch einen passenden Farbindikator, z. B. Methylrot, fest. M. F. — <sup>5)</sup> Diese Ztschrift. **17**, 148 (1878).

und S. K. Barnes<sup>1)</sup>. Bis vor kurzem soll dieses Verfahren von manchen Handelslaboratorien sogar bei Schiedsanalysen verwendet worden sein. Die Verfasser selbst fanden mit ihrer Natriumbicarbonatmethode für das Aluminium leicht etwas zu hohe und für das Beryllium entsprechend zu niedrige Zahlen. L. Moser und M. Nießner<sup>2)</sup> teilen mit, dass bei der Nachprüfung der Parsonsschen Methode, trotz Wiederholung der Fällung, für Aluminium zu hohe und für Beryllium zu niedrige Werte erhalten wurden. Ähnlich schreiben W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell<sup>3)</sup>. Diese Befunde stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen der Versuche von Hellmut Fischer und Grete Leopoldi<sup>4)</sup>. Auch F. G. Hills (s. u.) hat immer zu hohe Berylliumwerte gefunden. Bei der Bestimmung des Berylliumgehaltes im Beryll nach der Bicarbonatmethode erhielten Fischer und Leopoldi<sup>4)</sup> im allgemeinen Berylliumwerte, die um mehr als 10% höher lagen als die wirklichen Gehalte<sup>5)</sup>. Wenn die Berylliumgehalte sehr viel geringer als die des Rohberylls waren, wurde der Fehler ganz enorm. So erhielten Fischer und Leopoldi bei der Analyse eines etwa 0,01% Berylliumoxyd enthaltenden Pegmatits aus dem oft genannten Lager in Koeflach (Steiermark) nach dem Parsonsschen Verfahren folgende angeblichen Berylliumoxydgehalte: Bei 2 g Einwage 1,31 und 0,89% „Berylliumoxyd“, bei 0,5 g Einwage sogar 2,32 und 3,40% „Berylliumoxyd“. Die Untersuchung von einigen nach dem Parsonsschen Verfahren erhaltenen geglähten Niederschlägen ergab folgende Zusammensetzung: 25–51%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12–49%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 22–41%  $\text{SiO}_2$ . Beryllium konnte in dem nach der letzten Operation des Parsonsschen Verfahrens durch Fällung mit Ammoniak erhaltenen vermeintlichen Berylliumhydroxyd mit Chinalizarin in Spuren nachgewiesen werden, wenn zur Analyse 2 g Pegmatit angewendet worden waren. Bei den Niederschlägen aus 0,5 g Einwage konnte Beryllium überhaupt nicht festgestellt werden, trotz der hohen Empfindlichkeit der Chinalizarinreaktion. Da der betreffende Pegmatit nur 0,01% Berylliumoxyd enthält, ist das Ausbleiben der Farbreaktion bei der geringeren Einwage leicht verständlich. Der in Frage stehende Pegmatit sollte nach den Angaben der Besitzer des Vorkommens mehrere Prozente Berylliumoxyd enthalten. Es ist wohl möglich, dass die weder von Fischer und Leopoldi, noch von anderer Seite<sup>6)</sup> bestätigten Zahlen für den Berylliumgehalt des Koeflacher Pegmatits mit dieser oder einer ähnlichen Methode erhalten worden sind. F. G. Hills<sup>7)</sup> bespricht das Parsonssche Verfahren in etwas abgeänderter Ausführung. Die Abänderung besteht darin, dass die Filtrate der Natriumbicarbonat-

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 1589 (1906), diese Ztschrft. **46**, 292 (1907). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **48**, 115 (1927). — <sup>3)</sup> Applied Inorg. Analysis S. 405 (1929). — <sup>4)</sup> Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **10**, Heft 2, S. 9 (1931). — <sup>5)</sup> Fischer und Leopoldi arbeiten bei der Natriumbicarbonatmethode etwas anders als Parsons und Barnes. Sie erwärmen nach dem Zusatz von Natriumbicarbonat schwach, während Parsons und Barnes zum Sieden erhitzen. M. F. — <sup>6)</sup> A. Cissarz, H. Schneiderhöhn und E. Zintl, Metall u. Erz **27**, 365 (1930); vergl. G. Rienäcker, diese Ztschrft. **88**, 36 (1932), ferner L. Fresenius und M. Frommes, diese Ztschrft. **87**, 273 (1932). — <sup>7)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 31 (1932).

Fällungen mit Ammoniumsulfid behandelt werden. Man gibt 5–10 *ccm* farblose Ammoniumsulfid-Lösung zu; die Mischung wird gut geschüttelt und in der Kälte bis zum Absetzen des Eisensulfids stehen gelassen; dann wird filtriert und ausgewaschen. Nach dem Wegkochen der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs aus dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Filtrat wird mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und gekocht. Der Berylliumhydroxyd-Niederschlag wird in der üblichen Weise weiterbehandelt.

Hills bekam hiernach immer etwas zu hohe Resultate, da der Berylliumhydroxydniederschlag Aluminium und manchmal eine geringe Menge Mangan enthielt. Das Mangan wird, nach seiner Ansicht am besten colorimetrisch bestimmt und abgezogen. [Einfacher und genauer ist m. E. die Titration nach dem Persulfat-Arsenit-Verfahren. M. F. Derselben Ansicht ist J. Kassler<sup>1</sup>).] Das Aluminium kann von Beryllium mittels 8-Oxychinolin getrennt werden (siehe diesen Bericht Seite 293). Hills bespricht auch das Verfahren der Beryllium Developing Corporation of Cleveland, Ohio. Das in der üblichen Weise erhaltene Hydroxydgemisch wird mit Soda geschmolzen [nach der Methode von M. Wunder und P. Wenger<sup>2</sup>); die Schmelze laugt man mit Wasser aus und filtriert. Diese Operationen werden wiederholt. Bei Mineralien mit hohen Gehalten an Aluminium macht man, um ganz sicher zu gehen, noch eine dritte Schmelze. Den Rückstand der letzten Sodaschmelze schmelzt man mit Kaliumpyrosulfat, löst die Schmelze in Wasser und filtriert die Lösung nötigenfalls (Kieselsäure). Dann werden die Hydroxyde von Eisen und Beryllium mit Ammoniak gefällt; die Fällung wird wiederholt, um die Hydroxyde von adsorbierten Alkalisalzen zu befreien. Nach dem Glühen wird gewogen (Berylliumoxyd + Eisenoxyd); dann löst man in Salzsäure, bestimmt das Eisenoxyd und berechnet das Berylliumoxyd aus der Differenz.

Hills erhebt gegen diese Methode zwei Einwände:

1. Da das Beryllium aus der Differenz bestimmt wird, fallen alle Analysenfehler auf den Berylliumwert. Der Verfasser ist der Ansicht, dass die Methode trotzdem für technische Zwecke brauchbar ist. (Zur Bestimmung ganz kleiner Berylliumgehalte — einiger Zehntelprocente und weniger — dürfte sich diese Differenzmethode nicht eignen. M. F.)

2. Die Methode nimmt keine Rücksicht auf Mangan, welches in der Regel in den Berylliummineralien enthalten ist. Wird es nicht vorher abgeschieden, so ist es nach dem Befund des Verfassers in sehr erheblicher Menge im Rohberylliumoxyd vorhanden. Das Mangan kann aus salpetersaurer Lösung mit Kaliumchlorat ausgefällt werden<sup>3</sup>). Diese Trennung ist niemals ganz vollständig, sodass noch ganz kleine Mengen Mangan beim Beryllium gefunden werden können. Dasselbe kann colorimetrisch zurückbestimmt werden. (Eine besondere Ausfällung des Mangans

<sup>1</sup>) Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen S. 25 (1932). — <sup>2</sup>) Diese Ztschrft. **51**, 470 (1912). — <sup>3</sup>) W. Hampe, Chem. Ztg. **7**, 1106 (1883), **9**, 1083 (1885); vergl. diese Ztschrft. **32**, 369 (1893).



dürfte nur ganz ausnahmsweise erforderlich sein. Durch die wiederholten Ammoniakfällungen wird die Hauptmenge Mangan vom Beryllium getrennt; der etwa noch beim Beryllium verbliebene geringe Anteil kann nach dem Wägen des Rohberylliumoxydes ohne viel Mühe genau zurückbestimmt werden, am besten nach der Persulfat-Arsenit-Methode unter Zusatz von Chlorid vor der Titration. — Da Berylliumoxyd stark geglüht werden muss, stark geglühtes Oxyd indessen, besonders wenn es von grosser Reinheit ist, sich in Salzsäure nur sehr schwer löst, nimmt man zur Auflösung zweckmäßiger ein Gemisch von Flußsäure und Schwefelsäure. In diesem Säuregemisch löst sich Berylliumoxyd beim Erwärmen leicht auf. Nach dem vollständigen Entfernen der Flußsäure durch Abrauchen eines Teiles der Schwefelsäure bringt man den verbleibenden Krystallbrei durch Erwärmen mit Wasser in Lösung. Das Mangan kann nun ohne weiteres nach der Persulfatmethode bestimmt werden, während salzsaure Lösungen vorher durch Abdampfen mit etwas Schwefelsäure von der Salzsäure befreit werden müssen. (M. F.)

Hills<sup>1)</sup> bespricht auch die Oxychinolin-Methode<sup>2)</sup>. Einen grossen Nachteil dieser Methode bildet die voluminöse Beschaffenheit der Oxychinolinniederschläge. Da die berylliumhaltigen Gesteine in der Regel viel Aluminium und Eisen enthalten, bekommt man mit Oxychinolin sehr voluminöse Niederschläge, deren Verarbeitung zeitraubend ist; da sie mindestens einmal gelöst und wieder gefällt werden müssen, ergeben sich grosse Mengen Filtrate und Waschwässer, welche vor der Fällung des Berylliums einzudampfen sind. Aus diesen Gründen verbindet der Verfasser die Oxychinolin- mit der Bicarbonat-Methode. Das Filtrat der Sulfidfällung (s. oben) wird schwach angesäuert und dann in der üblichen Weise mit Oxychinolin gefällt und weiter behandelt<sup>3)</sup>. — Mangan wird durch Oxychinolin in essigsaurer Lösung nicht gefällt<sup>3)</sup>. Beim Füllen des Filtrates mit Ammoniak scheidet es sich teilweise mit dem Berylliumhydroxyd aus. Nach dem Wägen des Rohberylliumoxydes bestimmt der Verfasser das Mangan colorimetrisch zurück; wenn die Menge des Mangans zu gross für die colorimetrische Bestimmung sein sollte, muss es nach Ansicht des Verfassers mit Kaliumchlorat aus salpetersaurer Lösung abgeschieden werden. (Siehe die betreffende Bemerkung auf Seite 292 dieses Berichtes. M. F.)

Zur Bestimmung kleiner Berylliummengen neben grossen Mengen von Aluminium werden von H. V. Churchill, R. W. Bridges und M. F. Lee<sup>4)</sup> verschiedene Methoden in Betracht gezogen. Sie verwerfen das Tannin-Acetat-Verfahren von Moser und Nießner<sup>5)</sup>, weil es, nach ihrer Ansicht, nicht ohne besondere Entfernung des Eisens, das fast in allen Aluminiumlegierungen vorkommt, angewendet werden

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 31 (1932). — <sup>2)</sup> J. M. Kolt-hoff und E. B. Sandell, Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1900 (1928); vergl. diese Ztschrft. **79**, 209 (1930); G. E. F. Lundell und H. B. Knowles, Bureau Standards Journ. Research Paper **3**, Nr. 86, 91 (1929). — <sup>3)</sup> Vergl. L. Fresenius und M. Frommes, diese Ztschrft. **87**, 277 (1932). — <sup>4)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 405 (1930); vergl. auch diese Ztschrft. **87**, 269 (1932). — <sup>5)</sup> Dieser Bericht S. 299.



kann. [Da Eisen, ähnlich dem Aluminium, nach dem Tannin-Acetat-Verfahren von Beryllium getrennt werden kann<sup>1)</sup>, erübrigt sich eine besondere Entfernung des Eisens. Trotzdem ist diese Methode für den in Rede stehenden Zweck nicht ohne weiteres geeignet. Um genügend sichere Resultate zu erzielen, muss man von einer verhältnismässig grossen Einwage ausgehen, die, abgesehen von einem erheblichen Verbrauch von Reagenzien, den Arbeitsgang infolge der sehr voluminösen Beschaffenheit der mit Tannin erhaltenen Niederschläge ganz bedeutend erschwert. M. F.]

Zur Trennung des Aluminiums von Beryllium dürfte die Oxychinolinmethode eine der besten sein, sofern das Verhältnis Beryllium zu Aluminium nicht sehr gross ist, andernfalls verbietet sich das Verfahren aus den soeben bei der Tannin-Acetat-Methode angeführten Gründen.

Um die Hauptmenge des Aluminiums vom Beryllium zu trennen, ist das Verfahren von F. S. Havens<sup>2)</sup> geeignet, jedoch unter der Bedingung, dass die Fällungen ein- bis zweimal wiederholt werden. Havens hat dieses Verfahren für die quantitative Trennung beider Metalle vorgeschlagen. Churchill, Bridges und Lee haben indessen gefunden, dass noch eine kleine Aluminiummenge beim Beryllium in Lösung verbleibt. Diese geringe Aluminiummenge kann mit Oxychinolin von Beryllium getrennt werden. Das Eisen, welches in der Regel in geringen Mengen in Aluminiumlegierungen vorhanden ist, geht bei der Chloridtrennung mit dem Beryllium in Lösung; es wird zusammen mit dem Aluminiumrest durch Ausfällung mit Oxychinolin vom Beryllium getrennt. (An Stelle des Oxychinolinverfahrens kann man nun auch die Tannin-Acetat-Methode anwenden. M. F.)

Zur Bestimmung des Berylliums in Aluminiumlegierungen verfahren die Verfasser in folgender Weise: Die Probe 0,5 bis 5 g — je nach dem Berylliumgehalt — wird in Salzsäure (1:1) gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt; die Sulfide werden abfiltriert und säurefrei gewaschen. Nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs wird die Lösung verdampft, bis sich Krystalle abzuschcheiden beginnen. Nach dem Abkühlen fügt man einen gleichen Raumteil Äther hinzu und leitet getrocknetes Chlorwasserstoffgas unter Kühlung durch die Lösung, bis die zwei Phasen vollständig mischbar sind und dann noch eine weitere Stunde. Man filtriert durch einen Gooch tiegel, wäscht vollständig aus mit einer Lösung, die man durch Sättigung einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Salzsäure (D 1,19) mit Chlorwasserstoffgas hergestellt hat. Man löst das Aluminiumchlorid vom Filter mit wenig heissem Wasser und wiederholt die Äther-Chlorwasserstoff-Fällung. Die Filtrate werden vereinigt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Hat man 5 g Aluminiumlegierung angewendet, so unterwirft man die eingeengten Filtrate noch einer Äther-Chlorwasserstoff-Trennung, um den mit Oxychinolin auszufällenden Aluminiumrest weitgehend zu verringern. Man

<sup>1)</sup> L. Moser und J. Singer, s. diesen Bericht S. 300. — <sup>2)</sup> Americ. Journ. Science 4, 111 (1897); vergl. diese Ztschrft. 41, 115 (1902).

versetzt mit 5 *ccm* Schwefelsäure (1:3), verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, versetzt nach dem Abkühlen mit etwas Wasser, erhitzt zum Kochen, filtriert die Kieselsäure ab und wäscht aus. Nach Hinzufügen von 2 Tropfen Rosolsäure neutralisiert man die Lösung mit Ammoniak, kocht kurz auf und filtriert. Man wäscht zweimal mit heisser, schwach ammoniakalischer 1%iger Ammoniumchloridlösung, löst den Niederschlag mit heisser Salzsäure (1:1), verdünnt auf etwa 100 *ccm* und wiederholt die Fällung. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak auf Methylrot neutralisiert und dann mit Salzsäure eben angesäuert. Man erwärmt die Lösung auf 60° und fällt mit Oxychinolin in bekannter Weise<sup>1)</sup>. Das Filtrat der Oxychinolinfällung wird auf 60° erwärmt und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion gegen Methylrot und dann noch mit 2 weiteren *ccm* Ammoniak versetzt.

Nach dem Abkühlen filtriert man unter Absaugen. Die Verfasser waschen viermal mit 1%iger Ammoniumacetatlösung aus<sup>2)</sup>, bringen den Niederschlag in einen gewogenen Porzellantiegel, veraschen das Filter und glühen eine Stunde bei 1000°. (Es dürfte empfehlenswert sein, in einem Platintiegel zu veraschen. Dann ist es ohne weiteres möglich, zwecks Entfernung etwa vorhandener Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure abzuräumen. Das gewogene Berylliumoxyd kann man ferner unmittelbar mit Flußsäure und Schwefelsäure lösen und die schwefelsaure Lösung auf Verunreinigungen prüfen. Es dürfte genügen, eine Viertelstunde zu glühen, zumal es sich hier um geringe BeO-Mengen handelt. Man glühe bis zur Gewichtskonstanz. M. F.)

Fast gleichzeitig mit obigen Verfassern haben Fischer und Leopoldi<sup>3)</sup> mitgeteilt, dass die Äther-Chlorwasserstoff-Behandlung von Havens wiederholt werden und im Filtrat ein Aluminiumrest von Beryllium getrennt werden muss. Hierzu verwenden auch sie Oxychinolin. Mit diesem kombinierten Verfahren haben sie bei der Berylliumbestimmung in Pegmatiten, Turmalinen und anderen Gesteinen mit mehr oder weniger geringen Berylliumgehalten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Sie gingen von rund 10 *g* Einwage aus, rauchten das feingepulverte Gestein mit Flußsäure und Schwefelsäure ab, kochten den Rückstand mit Salzsäure, verdünnten mit Wasser, filtrierten und wuschen aus. Der verbleibende geringe Rückstand wurde verascht und mit Soda aufgeschlossen; die nach dem Zersetzen der Schmelze mit Salzsäure und Abdampfen ausgeschiedene Kieselsäure wurde in der üblichen Weise mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht. Ein hierbei etwa noch verbleibender Rückstand wurde mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und die Schmelze in Wasser gelöst. Diese Lösung, sowie das Filtrat von

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 87, 277 (1932). — <sup>2)</sup> Das Ammoniumacetat des Handels besteht in der Regel grossenteils aus dem sauren Acetat:  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ . Vergl. E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, S. 14 (1931). Es dürfte ratsam sein, die Waschflüssigkeit mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zu versetzen. M. F. — <sup>3)</sup> Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern 10, Heft 2, S. 97 (1931).

der Kieselsäure wurden zu der Hauptlösung hinzugefügt. Hieraus wurde mit einem geringen Ammoniaküberschuss bei Zimmertemperatur ein Gemisch der drei Hydroxyde des Aluminiums, Eisens und Berylliums ausgefällt und der Niederschlag nach sorgfältigem Waschen mit Ammoniumchlorid enthaltendem kalten Wasser in verdünnter Salzsäure gelöst. Die auf etwa 50 *ccm* eingedampfte Lösung wurde der Äther-Chlorwasserstoff-Behandlung unterworfen; die Operationen wurden zweimal wiederholt.

E. Dittler und F. Kirnbauer<sup>1)</sup> haben das Beryllvorkommen von Teregova in Rumänien nach der Oxychinolin-Methode untersucht. Bei berylliumarmen Mineralien, wie Pegmatiten, wurde vor der Oxychinolinfällung die Hauptmenge des Aluminiums nach der Methode von Havens entfernt.

B. E. Dixon<sup>2)</sup> hat sich mit der Bestimmung von kleinen Berylliumgehalten in Gesteinen beschäftigt. Auf seine Arbeit ist an dieser Stelle<sup>3)</sup> bereits von anderer Seite hingewiesen worden. Wir gehen hier etwas näher auf die Einzelheiten ein. Die Prüfung von Gesteinsanalysen, welche mit einer Beschreibung der angewendeten Methode versehen sind, hatten den Verfasser zu der Folgerung geführt, dass der Berylliumwert in vielen Fällen unglaublich erscheint. Nach Ansicht des Verfassers ist dieses hauptsächlich auf das Fehlen eines genauen Verfahrens zur Trennung von Beryllium und Titan zurückzuführen, während es für die Trennung des Berylliums von Aluminium eine Anzahl ausgezeichneter Methoden geben soll. Die meisten Abhandlungen — aus englisch sprechenden Ländern — über Mineralanalysen empfehlen das Verfahren von Ch. L. Parsons und S. K. Barnes<sup>4)</sup>. Berylliumhydroxyd soll dabei vollkommen löslich sein, während Eisen- und Aluminiumhydroxyd gänzlich unlöslich sein sollen; vergl. jedoch H. Fischer und Grete Leopoldi<sup>5)</sup> und F. G. Hills<sup>6)</sup>. Titan wird nicht vollständig gefällt; z. B. wurden aus einer Lösung, welche 0,0252 Titandioxyd<sup>7)</sup> und 0,0248 *g* Berylliumchlorid enthielt, nach dem Verfahren von Parsons und Barnes nur 0,0219 *g* Titandioxyd gefällt, der Rest blieb beim Beryllium in der Lösung. Auch andere Trennungsv Verfahren führen nicht zum Ziel. So kann bei der hydrolytischen Fällung des Titans durch Kochen der sauren Lösung in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und bei der Natriumhydroxyd-Trennung nach P. Wenger und J. Währmann<sup>8)</sup> Beryllium mit dem Titan ausfallen. Die Natriumhydroxydmethode hat den weiteren Nachteil, dass Titanhydroxyd in der alkalischen Flüssigkeit merklich löslich

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. prakt. Geol. **39**, 49 (1931). — <sup>2)</sup> Analyst **54**, 268 (1929). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **82**, 185 (1930). — <sup>4)</sup> Dieser Bericht S. 290. — <sup>5)</sup> Dieser Bericht S. 291. — <sup>6)</sup> Dieser Bericht S. 291. — <sup>7)</sup> Im Original steht: Titaniumchloride. Es kann aber nicht zweifelhaft sein, dass Titandioxyd gemeint ist. 0,0252 *g*  $\text{TiCl}_4$  entsprechen nur 0,0106 *g*  $\text{TiO}_2$ ; 0,0252 *g*  $\text{TiCl}_2$  (übrigens nicht im Handel zu haben) = 0,0170 *g*  $\text{TiO}_2$ . M. F. — <sup>8)</sup> Ann. Chim. anal. appl. [2] **1**, 337 (1919); vergl. diese Ztschrft. **68**, 58 (1926).



ist<sup>1)</sup>. [Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines grossen Eisenoxydüberschusses geht jedoch bei der Alkalihydroxydbehandlung kein Titan in Lösung<sup>1)</sup>.] Ähnliches gilt, wenn ein Gemisch von Natriumsuperoxyd und Alkalihydroxyd angewendet wird [Verfahren von Noyes und Bray<sup>2)</sup>]. Gegen die Anwendung des Kupferrons<sup>3)</sup> spricht der Umstand, dass der Überschuss des Reagenses vor der Fällung des Berylliums vollständig zerstört werden muss. Nach Ansicht des Verfassers ist auch das Tannin-Acetat-Verfahren<sup>4)</sup> für den in Rede stehenden Zweck nicht geeignet. Zur Fällung des neben dem Titan wohl immer vorhandenen Eisens mit Tannin-Ammoniumacetat darf die Lösung nur wenig Essigsäure enthalten, während die Trennung Titan-Beryllium in wesentlich stärker saurer Lösung vorgenommen werden kann. Hat man gleichzeitig Eisen und Titan von Beryllium zu trennen, so muss die Fällung wie bei Eisen allein ausgeführt werden, also in schwach essigsaurer Lösung. Unter dieser Bedingung kann mit dem Titan und Eisen etwas Beryllium ausfallen. (Eine Wiederholung der Fällung dürfte zur vollständigen Trennung des Berylliums von Titan und Eisen führen. M. F.) Bei der Eisenfällung gibt man vor dem Zusatz von Ammoniumacetat-Tannin einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zu. Es ist möglich, dass durch das Wasserstoffsuperoxyd die vollständige Abscheidung des Titans verhindert wird.

Das beste Reagens zur Trennung des Berylliums vom Titan glaubt Dixon im p-Chloranilin gefunden zu haben. Diese Base ist noch stark genug zur vollständigen Abscheidung des schwachen Titanhydroxydes; jedoch genügt ihre Basizität nicht zur Fällung des Berylliums. Die stark sauren Lösungen werden auf etwa 250 ccm verdünnt und beinahe bis zum Siedepunkt erhitzt. Man gibt dann allmählich Ammoniak bis zur beginnenden Trübung zu; ein wahrnehmbares Ausflocken darf dabei nicht eintreten. Nach Zufügen von 1—1,5 g p-Chloranilin wird die Flüssigkeit 3 Minuten gekocht, der Niederschlag abfiltriert, mit heissem Wasser bis zur Chlorkfreiheit ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat vom Titan wird mit Ammoniak in geringem Überschuss versetzt, bis eben zum Kochen erhitzt und filtriert. Der Berylliumhydroxyd-Niederschlag wird mit verdünnter, schwach ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung bis zur Chlorkfreiheit ausgewaschen, geglüht und als Berylliumoxyd gewogen. Die Versuche wurden mit 5—40 mg Berylliumoxyd und 2—50 mg Titandioxyd ausgeführt. In den gewogenen Berylliumoxyd-Rückständen konnte mit Wasserstoffsuperoxyd Titan nicht nachgewiesen werden. Eine Wiederholung der Fällung mit p-Chloranilin ist nicht notwendig, wenn die zu trennenden Mengen nicht wesentlich grösser sind als je 50 mg. In Anbetracht der Schwierigkeit, den Titanniederschlag wieder in Lösung zu bringen, soll man grössere Einwägen vermeiden. Die Ergebnisse der mit p-Chloranilin ausgeführten Trennungen

<sup>1)</sup> W. F. Hillebrand, *Analysis of Silicate and Carbonate Rocks* S. 132 (1919). — <sup>2)</sup> *Qualitative Analysis of the Rare Elements* S. 165. —

<sup>3)</sup> K. Schröder, *Ztschrft. f. anorg. Chem.* **72**, 95 (1911); vergl. diese *Ztschrft.* **54**, 613 (1915); ferner G. E. F. Lundell and H. B. Knowles, *Journ. Americ. Chem. Soc.* **42**, 1439 (1920); vergl. diese *Ztschrft.* **66**, 65 (1925).

— <sup>4)</sup> Dieser Bericht S. 302.



sind sehr befriedigend, wenn salzsaure Lösungen vorliegen. Mit stark schwefelsauren Lösungen wird nicht dieselbe Genauigkeit erreicht; bei grösseren Berylliumgehalten werden nennenswerte Mengen mit dem Titan gefällt. Der Verfasser hat auch versucht, das p-Chloranilin durch Phenylhydrazin zu ersetzen. Die Ergebnisse waren jedoch nicht befriedigend; mit dem Titan fiel immer etwas Beryllium aus.

Zur Bestimmung von kleinen Berylliumoxydmengen in Silicatgesteinen schlägt Dixon folgende Arbeitsweise vor; dieselbe gestattet auch die Bestimmung der anderen Oxyde des Ammoniakniederschlages. Zunächst scheidet man die Hydroxyde durch doppelte Fällung der heissen Lösungen mit Ammoniak ab; die ammoniakalischen Filtrate werden konzentriert, um Spuren von Metallen, die bei der ersten Fällung in Lösung geblieben sind, niederzuschlagen. (Nach dem Konzentrieren prüfe man mit Methylrot; wenn nötig, gebe man Ammoniak bis zur Gelbfärbung zu. M. F.) Die vereinigten Niederschläge (Fe, Al, Ti, Be, P, mit etwaigen kleinen Mengen von Cr, Zr, V, und der Rest der Kieselsäure) werden in dem gewogenen Platintiegel, welcher den Rückstand von der Fluorierung der Kieselsäure enthält, getrocknet, verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. (Der Fluorierungsrückstand enthält möglicherweise ausser den zu bestimmenden Oxyden noch Bariumsulfat, auch die Sulfate von Calcium und Alkalimetallen. Beabsichtigt man, das Aluminium aus der Differenz zu errechnen, so dürfte es ratsam sein, den Fluorierungsrückstand, sofern er erheblich ist, zu reinigen, bevor man ihn mit den Hauptniederschlägen vereinigt. M. F.) Der Tiegelinhalt wird dann mit 5 g Soda bei einer zum Schmelzen eben ausreichenden Temperatur  $2\frac{1}{2}$ –3 Stunden (!) erhitzt<sup>1)</sup>.

Nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser (500 ccm) wird filtriert und ausgewaschen. Wenn eine gravimetrische Bestimmung des Aluminiums beabsichtigt ist, wird der Schmelzprozess wiederholt. Bei Anwesenheit von etwas Chrom kann dasselbe, wenn erforderlich, nach Konzentration der wässrigen Auszüge, colorimetrisch bestimmt werden. Dann wird der Rest der Kieselsäure mit Salzsäure abgeschieden. Im Filtrat der Kieselsäure kann das Aluminium durch doppelte Fällung mit Ammoniak bestimmt werden; gegebenenfalls werden für Chrom und Phosphor Korrekturen angebracht. Der Rückstand von der Sodaschmelze (Be, Fe, Ti und etwaiges Zr) wird in 10 ccm Salzsäure gelöst; nach dem Filtrieren wird das Filter verascht und ein verbleibender Rückstand nach dem Auflösen in Salzsäure zur Hauptlösung gegeben. Hierauf erfolgt die Behandlung mit Natriumbicarbonat<sup>2)</sup>; die Fällung wird wiederholt. Die vereinigten Filtrate der Natriumbicarbonatfällungen werden mit 30 ccm Salzsäure angesäuert; die Lösung wird zum Austreiben der Kohlensäure gekocht und mit Ammoniak, zur Entfernung der erheblichen Salz-mengen, gefällt. Der Ammoniakniederschlag (Be mit etwas Ti und Fe) wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit p-Chloranilin behandelt (s. oben). Nach Lösung des Niederschlages in Salzsäure wird die Fällung

<sup>1)</sup> M. Wunder und P. Wenger, dieser Bericht S. 292. — <sup>2)</sup> Ch. L. Parsons und S. K. Barnes, dieser Bericht S. 290.

wiederholt. In den vereinigten Filtraten wird das Beryllium mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gegläht, gewogen und auf Eisen und Titan geprüft. Die durch p-Chloranilin erzeugte Fällung wird mit dem Natriumbicarbonat-Niederschlag vereinigt, gegläht, mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure gelöst. In dieser Lösung werden Titan und Eisen nach bekannten Methoden bestimmt. Falls das Aluminium aus der Differenz ermittelt werden soll, wird der Platintiegel leer gewogen und das in Lösung gegangene Platin mit Schwefelwasserstoff gefällt und gewogen, um zum richtigen Gesamtgewicht der durch Ammoniak gefällten Oxyde zu gelangen.

L. Moser und M. Nießner<sup>1)</sup> trennen Beryllium von Aluminium mit Ammoniumacetat und Tannin. Schwach schwefelsaure Aluminiumsulfatlösungen geben einen voluminösen, hellbraunen Niederschlag, während schwefelsaure Berylliumsulfatlösungen selbst bei längerem Kochen nicht gefällt werden. Durch das Acetat bildet sich zunächst kolloidales Aluminiumhydroxyd in hochdisperser Form, das als Adsorbens auf das Adsorptiv (Adsorbendum), das Tannin, unter Bildung einer schwer löslichen Adsorptionsverbindung wirkt. Die zu trennenden Elemente müssen als Sulfate vorliegen. Unterwirft man eine Berylliumchlorid- oder Nitrat-Lösung der beschriebenen Behandlung, so kann man dann auch eine geringe Abscheidung einer schwer löslichen Komplexverbindung beobachten. [Vergl. jedoch die Arbeitsvorschriften von L. Moser und J. Singer<sup>2)</sup> auf S. 301 u. 302 dieses Berichtes; hier wird eine verhältnismäßig grosse Menge Nitrat (Ammonium-) zugefügt. M. F.] Die Fällung des Aluminiums ist vollständig, beim Erwärmen ballt sich der Niederschlag rasch. Er ist sehr voluminös, aber leicht filtrierbar. Zu erwähnen ist noch, dass er in verdünnten Mineralsäuren wesentlich leichter löslich ist als selbst frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd.

*Arbeitsvorschrift:* Die nur schwach schwefelsaure Aluminiumsulfat und Berylliumsulfat enthaltende Lösung wird mit heissem Wasser verdünnt: bei 0,1 g Aluminiumoxyd auf etwa 600 *ccm*. Die auf etwa 80° erwärmte, klare Ammoniumacetat-Tanninlösung wird in einem Guss zugefügt; man kocht etwa 2 Minuten und lässt den Niederschlag in der Kälte absetzen. Kleinere Mengen (weniger als 0,06 g Aluminiumoxyd entsprechend) filtriert man durch Papier, wäscht mit 5%iger warmer Ammoniumacetatlösung, trocknet und glüht mit dem Filter im Platintiegel. Nachdem man zwei- bis höchstens dreimal mit Salpetersäure abgeraucht und gegläht hat, erhält man rein weisses Aluminiumoxyd. (Ist das wiederholte Abrauchen mit Salpetersäure nötig? M. F.) Bei höheren Aluminiumgehalten filtriert man durch einen Glassintertiegel, wäscht aus, löst bei bedecktem Tiegel in Salpetersäure (1:3), der man ein wenig rauchende Salpetersäure zugefügt hat. Man erhitzt die Lösung in einem hohen Becherglas zum Sieden und versetzt mehrmals tropfenweise mit rauchender Salpetersäure zur vollständigen Oxydation des Tannins, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann wird in der üblichen Weise mit Ammoniak gefällt und

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 48, 118 (1927). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 48, 683, 685, 687 (1927).

weiter gearbeitet. Zur Bestimmung des Beryllium-Ions wird das Filtrat der Tanninfällung mit Salpetersäure, wie oben, behandelt und mit Ammoniak gefällt; das Berylliumhydroxyd wird in Berylliumoxyd übergeführt. Die mitgeteilten Analysenergebnisse sind recht befriedigend. Die Versuche wurden mit 0,012—0,25 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,016—0,32 g  $\text{BeO}$  durchgeführt.

L. Moser und J. Singer<sup>1)</sup> haben festgestellt, dass man das Beryllium auch bei Gegenwart von Tannin vollständig fällen kann, wenn man die ein Neutralsalz (Ammoniumnitrat) in genügender Menge enthaltende Lösung mit Ammoniak in geringem Überschuss versetzt. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung sehr kleiner Berylliummengen; aus der Lösung müssen vorher alle anderen Kationen, mit Ausnahme der Alkali-Ionen, ausgeschieden werden. Man gibt zum siedenden Filtrat der sauren Tannin-Ammoniumacetatfällung tropfenweise unter Umschütteln Ammoniak, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen wird der Niederschlag samt dem Filter in einen grösseren Platin- oder Quarztiegel gebracht (verascht M.F.), mit einigen Tropfen Salpetersäure zwecks Oxydation der organischen Substanz abgeraucht, zuletzt stark geglüht und als Berylliumoxyd gewogen. Enthält die ursprüngliche Berylliumlösung Alkalisalze in erheblicher Menge, so muss die Fällung mit Ammoniak nach dem Auflösen des etwas ausgewaschenen ersten Niederschlages in Salzsäure oder Schwefelsäure wiederholt werden.

L. Fresenius und M. Frommes<sup>2)</sup> verwenden die Tannin-Acetatmethode zur Bestimmung des Berylliums in Stählen. Im Filtrat der sauren Tannin-Acetatfällung zersetzen sie das Tannin, um Beryllium von Mangan und Nickel trennen zu können.

L. Moser und J. Singer<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass sich Beryllium in essigsaurer, Ammoniumacetat enthaltender Lösung mit Hilfe von Tannin, ausser von Aluminium, noch von verschiedenen anderen Metallen mit genügender Genauigkeit trennen lässt, so von Eisen, Chrom, Thorium, Vanadin, Titan und Zirkonium. Eisen, Aluminium, Chrom, Thorium und Vanadin werden nur dann hydrolysiert, wenn in der Lösung bloss eine kleine Wasserstoff-Ionen-Konzentration vorliegt, was man etwa durch Zugabe von Essigsäure und Ammoniumacetat erreichen kann. Titan und Zirkonium werden auch in schwach mineralsaurer Lösung ausgefällt. Da das Hydrat der Wolframsäure sogar in Gegenwart einer grösseren Wasserstoff-Ionen-Konzentration unlöslich ist, der kolloidale Niederschlag aber grössere Dispersion zeigt, so findet vollständige Abscheidung nur nach längerem Kochen und bei Zusatz eines starken Hydrolyten statt.

**Trennung des Berylliums von Eisen, Chrom, Thorium und Vanadin:**

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 48, 677 (1927); vergl. auch diese Ztschrft. 89, 350 (1932). — <sup>2)</sup> Diese Ztschrft. 87, 283 (1932). — <sup>3)</sup> a. a. O. S. 681; vergl. diese Ztschrft. 89, 346 (1932).



Die Tannin-Adsorptionsverbindungen haben folgende Färbungen: diejenige mit Eisen(3) blauviolett; mit Chrom(3) grün; mit Thorium weiss; mit Vanadin tiefblau. Ein Gehalt der Lösungen an etwa 2% freier Essigsäure genügt, um das Mitreissen von Beryllium-Ion durch die Tanninniederschläge weitgehend zu verhindern; bei Ausführung der doppelten Fällung gelangt man dann zu vollständigen Trennungen der Metalle. Das Eisen muss in dreiwertiger Form vorhanden sein; da die Gerbsäure stets einen geringen Anteil des Eisen (3)-Ions zum Eisen (2)-Ion reduziert, so ist es zweckmäßig, vor dem Zusatz des Tannins zur Lösung einige Tropfen von 3%igem Wasserstoffsuperoxyd zu geben. Das Filtrat von der Vanadin-Adsorptionsverbindung hat stets einen grünen Stich, der von einer Spur Vanadin herrührt, die aber so gering ist, dass sie durch die üblichen Mittel nicht festgestellt werden kann. (Die für diese Trennungen angegebenen Arbeitsvorschriften gleichen in den meisten Punkten der für die Scheidung Be-Al mitgeteilten. Während aber für die Trennung Be-Al der Säuregehalt nicht genau vorgeschrieben ist, und nur einmal gefällt wird, soll für die Scheidung des Be von Fe, Cr, Th und V die Lösung etwa 2% freie Essigsäure enthalten und die Fällung wiederholt werden. Genügt einmaliges Füllen immer zur vollständigen Trennung des Be von Al, auch wenn verhältnismäßig grosse Mengen der Stoffe voneinander zu trennen sind? M. F.)

*Arbeitsvorschrift:* Die neutralisierte Lösung<sup>1)</sup> der Metalle (Eisen muss als Eisen (3) vorliegen) wird mit 30—40 g Ammoniumacetat und 20—25 g Ammoniumnitrat versetzt, auf 400—500 ccm verdünnt; auf je 100 ccm Lösung werden 1,5 ccm Essigsäure (80%ig) zugefügt; in die siedende Lösung gibt man einige Tropfen von 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und unter Schütteln sofort eine 10%ige Gerbsäurelösung bis zur vollständigen Fällung. Das Filtrat soll von der oxydierten Gerbsäure gelbbraun gefärbt sein<sup>2)</sup>, jedenfalls keinen violetten Stich zeigen. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird in einigen ccm verdünnter, heisser Schwefelsäure gelöst, das Filter mit heissem Wasser säurefrei ausgewaschen, die Lösung mit Ammoniak nahezu neutralisiert, wodurch schon wieder etwas vom Niederschlag ausfällt, und die Fällung nach Zusatz von Ammoniumacetat, Ammoniumnitrat und Essigsäure, wie oben, wiederholt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit ammoniumnitralthaltigem, heissem Wasser gewaschen. (Prüfung auf Sulfat-Ion mit einer mit Salzsäure angesäuerten Bariumchloridlösung, da Gerbsäure in neutraler Lösung mit Barium-Ion ebenfalls eine schwerlösliche Adsorptionsverbindung liefert.) Nach dem Trocknen wird der Niederschlag vorsichtig in einem geräumigen Porzellantiegel verascht, mit einigen Tropfen Salpetersäure abgeraucht und schliesslich geglüht. Das im Filtrat befindliche Beryllium wird durch Zusatz eines Überschusses von Ammoniak, wie bereits auf Seite 300 dieses Berichtes angegeben wurde, bestimmt. Die Vanadin-Adsorptionsverbindung waschen die Verfasser mit 10%iger Ammoniumacetatlösung aus; der Niederschlag wird (nach

<sup>1)</sup> Genauer ausgedrückt: die annähernd neutralisierte Lösung. M. F.  
— <sup>2)</sup> Vanadin-Gerbsäure färbt grünlich, s. o.



dem Veraschen M. F.) und Abrauchen mit Salpetersäure bis zum Schmelzen erhitzt und als Vanadinpentoxyd gewogen.

Im Gegensatz zu den Adsorptionsverbindungen des Tannins mit Al, Fe, Cr, Th und V sind diejenigen mit Titan und Zirkonium auch in starker Essigsäure unlöslich. Die Adsorptionsverbindung mit Zirkonium ist sogar in Salzsäure (1:20) vollkommen unlöslich. Man kann deshalb Titan und Zirkonium aus ziemlich stark essigsaurer Lösung fällen; die Trennung von Beryllium ist dann bei nur einmaliger Fällung bereits vollständig.

Man versetzt die saure Lösung in der Kälte mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung und fügt ungefähr 10 g Ammoniumacetat, 20 g Ammoniumnitrat und 20—25 ccm Essigsäure (80%ig) zu. Nach dem Erhitzen zum Sieden wird unter Rühren die 10%ige Lösung der Gerbsäure im ungefähr 10fachen Überschuss (auf das zu fällende Oxyd bezogen) zugefügt. Nach kurzem Aufkochen und Absitzenlassen wird der gut filtrierbare Niederschlag abfiltriert, mit 10%iger Essigsäure, der etwas Ammoniumnitrat zugesetzt wurde, sorgfältig gewaschen und nach dem Trocknen und Glühen gewogen. (Die Tannin-Adsorptionsverbindung mit Titan ist feuerrot, die mit Zirkonium reinweiss.)

Zur Trennung des Berylliums von Wolfram arbeitet man in folgender Weise: die neutrale oder alkalische Lösung des Alkaliwolframates und Berylliumsalzes (Beryllates) wird mit Wasser auf 300—500 ccm verdünnt, mit 30—50 g Ammoniumnitrat und 10 ccm Schwefelsäure (1:2) versetzt; in die siedende Flüssigkeit gibt man 10%ige Gerbsäurelösung im ungefähr 10fachen Überschuss (auf Wolframtrioxyd gerechnet) zu. Man kocht 5 Minuten, fügt noch 10 g Ammoniumnitrat zu und hält noch weitere 5 Minuten im Kochen. Der zuerst flockige Niederschlag wird hierdurch dicht und leicht filtrierbar. Nach dem Filtrieren wird mit Schwefelsäure (1:10), der etwas Ammoniumnitrat zugesetzt wurde, gewaschen. Das Beryllium enthaltende Filtrat wird im Wasserbad mehrere Stunden stehen gelassen; bei Vorhandensein von grösseren Mengen von Wolfram fällt manchmal noch etwas Wolframgerbsäure aus, die für sich durch ein kleines Filter filtriert und gewaschen wird. Die Niederschläge werden im Porzellantiegel geglüht, einmal mit Salpetersäure abgeraucht und nach nochmaligem Glühen als Wolframtrioxyd gewogen.

L. Moser und F. List<sup>1)</sup> haben später gefunden, dass die Fällung des Wolframs durch Tannin häufig nicht ganz vollständig ist. Um vollkommene Abscheidung des Wolframs zu erreichen, setzen sie nach der Fällung mit Tannin zur klaren überstehenden Flüssigkeit eine 15%ige Antipyrinlösung und erwärmen noch einige Zeit auf dem Wasserbad. Durch das Antipyrin wird die überschüssige Gerbsäure ausgeflockt, und der Wolframsäurerest fällt als Tannin-Adsorptionsverbindung aus. [Siehe auch W. R. Schoeller und C. Jahn<sup>2)</sup>].

Zu den Versuchen mit Tannin wurden folgende Mengen angewendet: 0,01—0,11 g BeO und 0,01—0,14 g anderes Oxyd.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **51**, 189 (1929). — <sup>2)</sup> Analyst **52**, 504 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 200 (1928).

L. Moser und J. Singer<sup>1)</sup> trennen Beryllium von Molybdän mit der Nitritmethode. Zuweilen fällt nach beendeter Hydrolyse des Berylliums etwas Molybdänsäure aus; um diese wieder in Lösung zu bringen, fügt man vor der Filtration des Berylliumhydroxydes einige Tropfen Ammoniak zu. Der Niederschlag wird mit sehr verdünntem, wässrigen Ammoniak, dem man etwas Ammoniumnitrat zugesetzt hat, gewaschen. Das Molybdän wird nach einer der bekannten Methoden bestimmt. Die mitgeteilten Analysenergebnisse für Berylliumoxyd sind recht befriedigend.

In einer weiteren Abhandlung bespricht L. Moser gemeinsam mit F. List<sup>2)</sup> die Trennung des Berylliums von den Erdalkalimetallen und Magnesium, ferner von Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium und schliesslich von der Arsengruppe. Am Schluss ihrer Arbeit geben die Verfasser eine Übersicht über die Trennung des Berylliums von den anderen Metallen. Sie führen die Trennungen hauptsächlich mit Hilfe von zwei Verfahren aus, und zwar demjenigen mit Tannin und Acetat und dem mit Ammoniumnitrit.

Moser und List sind der Ansicht, dass Beryllium von den Erdalkalimetallen durch Ammoniak nicht getrennt werden kann, wegen der kolloidalen Beschaffenheit des so erhaltenen Berylliumhydroxydes und seiner, besonders in der Wärme nicht genügenden Unlöslichkeit. Dagegen soll man durch hydrolytische Ausfällung des Berylliums mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol<sup>3)</sup> eine genügende Trennung von den Erdalkalimetallen erhalten. Es dürfen nicht mehr als 5% Ammoniumsalze vorhanden sein; ferner ist zur vollständigen Abscheidung des Berylliums notwendig, mehrere Stunden auf dem Wasserbad zu erwärmen. Das Calcium wird als Oxalat gefällt; durch Abrauchen mit einem Gemisch von Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat wird das Oxalat in Sulfat umgewandelt<sup>4)</sup>. Barium konnte nach der Nitritmethode nicht von Beryllium getrennt werden, da das Ammoniumnitrit des Handels etwas Sulfat enthielt. Bei der Fällung des Bariums als Chromat fällt immer etwas Beryllium mit. Die Trennung gelingt jedoch, wenn man das Barium als Sulfat abscheidet. Die Verfasser bedienten sich dabei mit Erfolg des „Prinzips der extremen Verdünnung“<sup>5)</sup>. Das Bariumsulfat fiel praktisch frei von Beryllium aus. Das Beryllium wurde nach dem Tanninverfahren bestimmt.

Zur Trennung des Berylliums von Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan und Thallium kann man ebenfalls die Ammoniumnitritmethode verwerten. Das Zink lässt sich auch durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Sulfosalicylsäure und Ammoniumacetat von Beryllium trennen. Durch die Anwesenheit von Sulfosalicyl-

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **48**, 687 (1927); vergl. auch diese Ztschrft. **89**, 350 (1932). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **51**, 181 (1929); vergl. auch diese Ztschrft. **89**, 351 (1932). — <sup>3)</sup> Dieser Bericht, S. 288. — <sup>4)</sup> L. Moser und W. Maxymowicz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 648 (1927). — <sup>5)</sup> Fr. L. Hahn, Ztschrft. f. anorg. Chem. **126**, 257 (1923); vergl. diese Ztschrft. **66**, 470 (1925).

säure soll die Hydrolyse des Zinksalzes vermieden werden; man erhält so grobflockiges Zinksulfid, das frei von Beryllium ist.

Das Cadmium wird mit Schwefelwasserstoff aus schwefelsaurer Lösung gefällt; aus dem Filtrat wird das Beryllium mit Tannin und Ammoniak abgeschieden.

Man kann das Nickel bei Gegenwart von Wein- oder Sulfosalicylsäure aus ammoniakalischer Lösung mit Dimethylglyoxim abscheiden. Im Filtrat wird die Sulfosalicylsäure mit Brom in schwerlösliches Bromphenol umgewandelt, welches abfiltriert wird. Das Beryllium wird nach dem Tanninverfahren gefällt. — Viel einfacher ist es, zuerst das Beryllium nach der Ammoniumnitritmethode abzuscheiden und das Nickel im Filtrat mit Dimethylglyoxim zu fällen.

Zur Trennung des Berylliums von Kobalt fällt man das Beryllium nach der Nitritmethode und im Filtrat das Kobalt auf elektrolytischem Weg.

Moser und List scheiden das Mangan aus schwach schwefelsaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat als Mangansuperoxydhydrat ab<sup>1)</sup>. Man kann das Beryllium im Filtrat mit Gerbsäure fällen, man kann auch umgekehrt zuerst das Beryllium nach der Ammoniumnitritmethode abscheiden und dann im Filtrat das Mangan als Superoxydhydrat. Das durch Glühen entstandene Manganmanganooxyd kann durch Abrauchen mit dem Ammoniumchlorid-Ammoniumsulfat-Gemisch in Mangansulfat übergeführt werden<sup>2)</sup>.

L. Moser und A. Brukl<sup>3)</sup> sind der Ansicht, dass von allen gravimetrischen Bestimmungsmethoden des Thalliums jene als Chromat bei Einhaltung bestimmter Fällungsbedingungen am besten zur Abscheidung dieses Metalles geeignet ist. L. Moser und F. List<sup>4)</sup> versuchten, Beryllium und Thallium mittels Chromats zu trennen; um das Beryllium vollständig in Lösung zu halten, setzten sie Sulfosalicylsäure zu. Wegen der Gegenwart von viel Chromat im Filtrat vom Thalliumchromat machte die Bestimmung des Berylliums Schwierigkeiten. Es ist deshalb vorteilhaft, zuerst das Beryllium nach dem Ammoniumnitritverfahren abzuscheiden und dann erst das Thallium als Chromat auszufällen. Wegen der Löslichkeit des Thalliumchromates in ammoniumchloridhaltigen Flüssigkeiten wird die ursprünglich saure Lösung nicht mit Ammoniak, sondern mit Natriumcarbonat neutralisiert. Auch ist zu empfehlen, das Filtrat vom Beryllium stark einzuengen und das Thalliumchromat bei Gegenwart von etwas Alkohol zu fällen, falls keine anderen durch Alkohol fällbaren Metallsalze vorhanden sind.

Zur Trennung des Arsens vom Beryllium fällt man das Arsen aus stark salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff oder man destilliert es bei Gegenwart von Kaliumbromid ab (bei Vorhandensein von As (5)

<sup>1)</sup> G. von Knorre, vergl. dieses Heft S. 276. — <sup>2)</sup> L. Moser und W. Maxymowicz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 648 (1927). — <sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. **47**, 667 (1926); vergl. diese Ztschrft. **79**, 125 (1930). — <sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. **51**, 185 (1929).

unter Zusatz eines Reduktionsmittels, wie Hydrazinsulfat. M. F.). Im Filtrat vom Arsensulfid, bzw. im Destillationsrückstand erfolgt die Fällung des Berylliums mit Tannin (im zweiten Fall doppelt fällen, wegen der grossen Menge von Alkali-Ion).

Das Antimon wird mit Schwefelwasserstoff aus stark salzsaurer Lösung heiss nach G. Vortmann und A. Metzl<sup>1)</sup> abgeschieden als schwarzes, dichtes, krystallinisches Trisulfid, welches Beryllium-Ion nicht adsorbiert. Im Filtrat erfolgt die Fällung des Berylliums mit Tannin.

Nach den Angaben von Moser und List kann eine vollständige Trennung des Berylliums vom Zinn durch Füllen des letzteren mit Schwefelwasserstoff nicht erzielt werden, wegen der starken Adsorption des Berylliums durch das kolloidale Zinnsulfid. Auch bei der hydrolytischen Abscheidung des Zinns durch Kochen der schwach salpetersauren Lösung mit Ammoniumnitrat wird das Beryllium von der kolloidal ausfallenden Zinnsäure in erheblichem Maß adsorbiert. Eine Wiederholung der Fällung ist umständlich, da der Niederschlag zunächst durch Schmelzen z. B. mit Natriumcarbonat und Schwefel aufgeschlossen werden muss; beim Ansäuern der sulfalkalischen Schmelze kann aber durch das ausfallende Zinnsulfid wieder Beryllium adsorbiert werden.

Moser und List bedienen sich mit Erfolg der leichten Hydrolysierbarkeit der Zinn(4)-salze durch Bildung des Gerbsäure-Adsorptionskomplexes mit Tannin für die Trennung von Beryllium. Sie verfahren dabei nach folgender Vorschrift: Die stark salzsaure Lösung der Chloride wird in der Siedehitze (sie muss dabei klar bleiben, sonst fügt man noch Salzsäure zu) mit 5 ccm 10%iger Tanninlösung und mit je 10–20 g Ammoniumacetat und Ammoniumnitrat versetzt. Während des Kochens tritt die Fällung ein, die nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbad vollständig ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit ammoniumacetathaltigem Wasser, dem einige Tropfen der Tanninlösung zugesetzt wurden, heiss ausgewaschen, getrocknet, verascht und in der üblichen Weise weiter behandelt. Ist mehr als 0,2 g Zinndioxyd vorhanden, so muss die Tanninfällung wiederholt werden; man löst den ersten Niederschlag in heisser konz. Salzsäure und behandelt die Lösung in der beschriebenen Weise. — In den eingengten Filtraten wird das Beryllium mit Ammoniak und Tannin gefllt.

Am Schluss ihrer Arbeit über Beryllium bringen Moser und List eine übersichtliche Zusammenfassung der grösstenteils neuen Verfahren zur Trennung des Berylliums von seinen Begleitmetallen. Zunächst werden die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle in der üblichen Weise abgeschieden, wobei Beryllium praktisch nicht adsorbiert werden und ins Filtrat gehen soll. (Diese Angabe der Verfasser steht bezüglich des Zinns in Widerspruch mit der von ihnen bei der Trennung des Berylliums von Zinn — siehe oben — gebrachten Mitteilung, dass eine vollständige Scheidung dieser beiden Metalle durch Schwefelwasserstoff wegen der starken Adsorption des

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 44, 525 (1905).



Berylliums durch das kolloidale Zinnsulfid nicht möglich ist. M. F.) Das Filtrat vom Sulfidniederschlag wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes gekocht, das Eisen(2) durch Bromwasser in Eisen(3) übergeführt und das nicht verbrauchte Brom durch Kochen entfernt. Barium wird — wenn vorhanden — mit Schwefelsäure gefällt; hierauf wird die Hydrolyse mit Ammoniumnitrit (und Methylalkohol) ausgeführt; Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium bleiben in Lösung, während Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Zirkonium, Vanadin, Wolfram und Beryllium ausfallen. Nach Lösen des Niederschlages in Salpetersäure erfolgt die Tanninfällung aus essigsaurer, Ammoniumacetat enthaltender Lösung, wobei nur das Beryllium ins Filtrat geht und hier durch Ammoniak gefällt wird.

F. Spindeck<sup>1)</sup> beschreibt die Berylliumbestimmung in aluminiumfreiem Stahl. Die Lösung des Stahles in Salzsäure wird mit Salpetersäure oxydiert und dann nach der Acetatmethode gefällt; Eisen und Chrom fallen aus, Beryllium bleibt in Lösung und wird hier mit Ammoniak gefällt<sup>2)</sup>. Für hochlegierte Chromstähle empfiehlt er, das Chrom in schwefelsaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat und Silbernitrat zu Chromsäure zu oxydieren<sup>3)</sup>; nach Entfernung des Silbers mit Salzsäure wird mit Ammoniak gefällt. Der Hydroxydniederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung der Acetattrennung unterworfen. Die Einwage beträgt 1 g. Zur Berylliumfällung wird die Hälfte des Filtrates von der Acetatbehandlung genommen.

H. Fischer und Grete Leopoldi<sup>4)</sup> haben bei der Nachprüfung des Verfahrens recht schwankende Ergebnisse erhalten. Sie führen dieses auf das grosse Okklusionsvermögen des ausserordentlich voluminösen Niederschlages von Eisenhydroxyd zurück. Siehe hierzu L. Fresenius und M. Frommes<sup>5)</sup>.

O. Ruff und E. Stephan<sup>6)</sup> trennen Beryllium von Zirkonium mit Phosphat. Das Zirkonium wird aus saurer Lösung gefällt. Beim Alkalisieren des Filtrates mit Ammoniak scheidet sich Berylliumammoniumphosphat aus.

F. G. Hills<sup>7)</sup> bespricht drei Verfahren zur Bestimmung des Berylliums: die Differenzmethode (nach voraufgegangenem Schmelzen mit Natriumcarbonat), eine Abänderung des Verfahrens von Parsons und Barnes und die Oxychinolinmethode. Bei der Analyse von Phosphaten wird die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat abgeschieden, bevor die anderen Trennungen vorgenommen werden. (Die Entfernung des grossen Überschusses von Molybdänsäure ist sehr lästig. Arbeitet man nach der Differenzmethode, so wird die Phosphorsäure durch das

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **54**, 221 (1930); vergl. auch diese Ztschrft. **87**, 269 (1932).

— <sup>2)</sup> Die Auswage ist auf Verunreinigungen, hauptsächlich Mangan, zu prüfen, besonders dann, wenn sie nicht rein weiss ist. M. F. — <sup>3)</sup> Vergl. das Chrombestimmungsverfahren nach M. Philips, Stahl u. Eisen **27**, 1164 (1907); vergl. diese Ztschrft. **48**, 305 (1909). — <sup>4)</sup> Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **10**, Heft 2, S. 12 (1931). — <sup>5)</sup> Diese Ztschrft. **87**, 280 (1932). — <sup>6)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **185**, 217 (1930). — <sup>7)</sup> Dieser Bericht S. 291.

wiederholte Schmelzen mit Soda vom Beryllium getrennt. Die vorherige Entfernung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat ist dann überflüssig. Ein etwa noch beim Beryllium verbliebener geringer Anteil der Phosphorsäure kann nach dem Wägen des Rohberylliumoxydes mit Leichtigkeit zurückbestimmt werden. M. F.) M. Frommes.

#### IV. Spezielle analytische Methoden.

##### 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

W. Forst. H. Brückner.

**Schmiermittel.** Eine rasche Jodzahlbestimmungsmethode für handelsübliche Schmieröle geben E. Galle und Maria Böhm<sup>1)</sup> an. Man bestimmt die Jodzahl von handelsüblichen asphaltfreien Schmierölen, indem man 0,1 g Öl in 10 ccm Äther-Aceton-Gemisch (1:2) oder in 2 ccm Amylalkohol löst, die Lösung mit 8 ccm Alkohol versetzt, sodann 25 ccm einer alkoholischen 0,2 n-Jodlösung und 200 ccm destilliertes Wasser zugibt und nach 5 Minuten das unverbrauchte Jod mit 0,1 n-Thio-sulfatlösung zurücktitriert. Das Verhältnis der angewendeten Jodmenge zur Einwaage ist zu beachten.

Über die Bestimmung des Mineralölgehaltes in Schmierfetten berichtet C. A. Fosler<sup>2)</sup>. Der Widerstand gegenüber dem Schmierfilmbruch bei hoher Belastung ist abhängig von der Viscosität des in dem Schmierfett enthaltenen Mineralöles. Es ist deshalb wichtig, den Gehalt an letzterem festzustellen. Das Mineralöl in Schmierfetten ist nun meist ein Gemisch aus einem Schweröl, das dem „Stock“ zugesetzt wurde, und einem Leichtöl, das entweder den fetten Ölen zur Erleichterung der Verseifung beigegeben oder in der Kälte einem hochseifenhaltigen Schmierfett zugesetzt wurde, um den %-Gehalt an Seife auf die vorgeschriebene Zahl zu bringen. Da es schwierig ist, das Mineralöl frei von Seife, Wasser, Fetten und Asphalten zu erhalten, empfiehlt sich ein indirektes Verfahren, das zur Viscosität des Mineralöles führt. Unter der Annahme, dass die Viscositäten der Mischungen von Palmitin-, Öl- und Stearinsäure, wie sie in den Schmierfetten vorliegen, bei 99° C 45, bei 54,5° C 80 und 37,8° C 120 Sayboltsekunden<sup>3)</sup> betragen, kommt der Verfasser zu folgendem Verfahren:

Eine Probe von 50–60 g des Schmierfettes wird in einem 150 ccm-Becherglas mit 25–30 g Kaliumpyrosulfat ( $K_2S_2O_7$ ) vermischt und im Trockenschrank bei 100–105° C zersetzt. Während der ersten 1½ Stunden wird die Mischung gerührt. Nach dem Absitzen wird das überstehende Öl, das die Mineralöle und Fettsäuren enthält, durch ein feinmaschiges

<sup>1)</sup> Erdöl u. Teer 8, 76, 91 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 2122 (1932). — <sup>2)</sup> National Petroleum News 24, Nr. 10, 35, Nr. 11, 33 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 3133 (1932). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrift. 93, 38 (1933).

Baumwolltuch dekantiert. Diese Trennungsmethode für freie Fettsäuren ist nur für Natrium- und Calciumseifen angängig. Bei der Untersuchung von Schmierfetten auf Aluminiumseifenbasis werden 25–30 g Schmierfett mit 10% Salzsäure ausgeschüttelt. — Die Viscosität des so gewonnenen Öles wird im Vogel-Ossag-Viscosimeter bei 99° C bestimmt. Der Gehalt an Fettsäuren in diesem Öl wird durch Extraktion einer Probe mit Petroläther und nachfolgende Titration des Auszuges mit 0,25 n-Kalilauge bestimmt. Kennt man so die Viscosität des abgeschiedenen Öls und den Gehalt an Fettsäuren, so kann man unter Zuhilfenahme der obigen Annahme über die Viscosität der Fettsäuren die Viscosität des Mineralöls berechnen. Die Methode gibt gut reproduzierbare Werte.

Den Wert der Untersuchungen von Schmiermitteln an Ölprüfmaschinen schätzt man heute nicht mehr so hoch ein. Denn die Erfahrungen, die mit einem Schmiermittel an einer Maschine gemacht werden, lassen sich nicht ohne weiteres auf eine andere übertragen. Das brauchbarste Schmiermittel wird am besten an der betreffenden Maschine selbst erprobt.

In diesem Sinne berichtet J. G. O'Neill<sup>1)</sup> über den Leistungsfaktor von Schmierölen. Danach ist auch die Standard-Laboratoriumsuntersuchungsmethode zur Qualitätsbeurteilung von Schmierölen nicht ausreichend. Sie ist durch die Herstellung der Schmieröle aus verschiedenen Rohölen und die verschiedenen Raffinationsweisen begrenzt. Dagegen gibt die neue Methode unter Verwendung der durch die Standardmethode erhaltenen Werte ein Bild von der Leistung eines Öles im Betrieb. Man misst das Ansteigen der Viscosität, der Säurezahl, der Schlammzahl und des Prozentgehaltes an Koksrückstand eines Öles durch einen Dauerversuch in einem Druckschmiersystem, wobei möglichst die Betriebsbedingungen eingehalten werden. Die Ergebnisse werden in Formeln zahlenmäßig ausgedrückt, aus denen der Leistungsfaktor eines Öles berechnet wird.

Über die Untersuchung von Automobil-Schmierölen berichtet R. Levi<sup>2)</sup>. Entgegen C. Ehlers<sup>3)</sup>, der vorgeschlagen hatte, die Teer- und Koksahl der gebrauchten Öle nach R. Kissling<sup>4)</sup> zu bestimmen und sie als verbraucht anzusehen, wenn die Teerzahl, vermehrt um die doppelte Koksahl, den Wert 0,9 erreicht, stellt der Verfasser fest, dass die komplizierten organischen Sauerstoffverbindungen und Polymerisationsprodukte mit Säurecharakter, wie sie in gebrauchten Ölen vorliegen, nicht notwendig schmierhindernd zu wirken brauchen. Er stützt diese Ansicht durch Vergleichsversuche mit compoundierten Markenölen (Castrol und Voltol) und findet dabei Verteerungs- und

---

<sup>1)</sup> Trans. A. S. M. E. Petroleum mechan. Engin. **53**, Nr. 18, 41 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2795 (1932). — <sup>2)</sup> Petroleum **28**, Nr. 15 Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **5**, 2 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3368 (1932). — <sup>3)</sup> Petroleum **27**, Nr. 49, Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **4**, 6 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 772 (1932). — <sup>4)</sup> S. dessen Bücher; vergl. diese Ztschrft. **69**, 75 (1926).

Verkokungszahlen, die sehr hoch liegen und den Grenzwert von C. Ehlers überschreiten.

Die Frage, ob der Viscositätsverlust der Schmieröle bei der Verdünnung ein Merkmal für die Schmierfähigkeit ist, behandelt M. Roegiers<sup>1)</sup>. Er stellt fest, dass die von J. Tausz und A. Staab<sup>2)</sup> aufgestellte Gleichung für die Viscosität verdünnter Öle

$$\eta^x \text{ unverdünnt} = \eta \text{ verdünnt}$$

sehr verschiedene Werte liefert, je nachdem man sie in C.G.S.-Einheiten oder in Bruchteilen davon ausdrückt. Die Viscosität einer Mischung von zwei Flüssigkeiten ist aber ferner eine Funktion der Viscosität jeder der beiden. Das ergibt eine neue Gleichung für den Wert x:

$$\left( \frac{\eta \text{ unverdünnt}}{\eta \text{ Verdünnungsmittel}} \right)^x = \frac{\eta \text{ verdünnt}}{\eta \text{ Verdünnungsmittel}}$$

Für diese bleibt der Wert x derselbe, gleichgültig, in welchen Dezimalwerten des C.G.S.-Systems man die Viscosität  $\eta$  ausdrückt. Die Erhöhung des Schmierwertes eines Öles durch Zumischung von 0,1–1% bestimmter Fettsäuren bleibt ohne Einfluss auf den Wert x. Bei Berechnungen müssen die Anteile in Volumprozenten eingesetzt werden.

Über Schmiermittelprüfung machen E. G. Boden und O. L. Maag<sup>3)</sup> Angaben. Sie prüfen auf einer besonderen Maschine die Widerstandsfähigkeit der Schmiermittel gegenüber hohen Drucken und grossen Reibungsgeschwindigkeiten. Danach muss ein Schmieröl für Hochdrucklager und Zahnräder folgende Eigenschaften haben: Es soll beim Stehen sowie im Betrieb keine Abscheidungen und keinen Abtrieb bilden, bei festgesetzter Geschwindigkeit hohe Drucke aushalten, bei tiefen Temperaturen die Ölleitungen nicht verstopfen, nicht korrodierend wirken und sich im Lager nicht entfärben.

Die Analyse von handelsüblichem Schmieröl nach physikalischen Methoden behandelt W. B. Hardy<sup>4)</sup>. Besteht ein Schmiermittel aus einem einheitlichen Körper, wie Octan, oder Mischungen, die als Ganzes absorbiert werden, so ist die Reibung unabhängig vom Temperaturkoeffizienten. Ein handelsübliches Schmieröl besteht nun aus einem Verdünnungsmittel und einer Anzahl von Verbindungen, die nur einen geringen Prozentsatz des Öles ausmachen. Befreit man daher das Verdünnungsmittel von den beigemischten Verbindungen (durch Extraktion mit Aceton oder Durchlaufenlassen durch Clasperlen) und misst die Abhängigkeit seines Reibungskoeffizienten von der Temperatur im Gebiet der halbtrockenen Reibung, so hat man ein wichtiges Charakteristikum für seine Verwendbarkeit. Diese Messung wird ausgeführt, indem man die Tangentialkraft misst, die notwendig ist, um einen belasteten Stahlgleiter auf einer polierten Stahlfläche zu bewegen. Das Schmiermittel wird durch die Belastung zwischen den gleitenden Flächen heraus-

<sup>1)</sup> Rev. Petrolifère 1932, S. 67; durch Chem. Zentrbl. 103, I, 3369 (1932). — <sup>2)</sup> Petroleum 26, 1117 (1930); durch Chem. Zentrbl. 102, I, 876 (1931). — <sup>3)</sup> Trans. A. S. M. E. Petroleum mechan. Engin. 54, 1 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 3369 (1932). — <sup>4)</sup> Dep. scient. ind. Res. Lubrication Res Nr. 1; durch Chem. Zentrbl. 103, I, 1185 (1932).



gepresst, bis nur noch ein monomolekularer Film auf jeder Metalloberfläche haftet. Zwischen diesen Filmen ist die Gleitoberfläche. Der Verfasser prüfte so ein medizinisches Paraffinöl, das aus einem Mineralöl durch mehrmalige Behandlung mit hochaktivem Material von absorbierbaren Substanzen befreit worden war. Nach Zusatz von geringen Mengen Paraffin und Ölsäure wurden die Reibungskoeffizienten dieses Öles gemessen und mit den Reibungskoeffizienten zweier Mineralöle verglichen, denen dieselben Substanzen zugesetzt worden waren. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Atmosphären (Sauerstoff und Stickstoff) durchgeführt; so wurden Resultate erhalten, aus denen sich auf die Schmiereigenschaften der Öle Schlüsse ziehen liessen.

Über eine einfache Prüfung der Flüchtigkeit von Mineralölen berichtet J. J. Shank<sup>1</sup>). Gewisse technische Verwendungen derselben, z. B. zur Befeuchtung von Granitsplit in der Asphaltindustrie, erfordern eine gegenüber der im Normalfall gebräuchlichen Methode etwas anders geartete Bestimmung der Flüchtigkeit. Der Verfasser wägt in eine flache Porzellanschale (von 70 mm Durchmesser, 10–12 mm Tiefe und einem Inhalt von 45 ccm) 44 g Bleischrot ein und tropft 0,3 g Öl dazu. Dasselbe soll gut auf dem Schrot verteilt sein und nur einen dünnen Film bilden. Er bringt die so beschickte Schale in einen elektrischen Trocknenofen, der auf 60° gebracht worden ist, rechnet 15 Minuten für das Anwärmen und hält die Schale schliesslich 5 Stunden auf 60°. Er lässt danach im Exsiccator erkalten und wägt rasch. Der Gewichtsverlust entspricht den „flüchtigen Bestandteilen“. Die erhaltenen Werte liegen höher als die nach einer der gebräuchlichen Methoden gewonnenen. Bei nicht zu grosser Einwaage sind die Zahlen gut reproduzierbar.

W. Forst.

Mit der Betriebskontrolle der Chrombäder beschäftigt sich A. Wogrinz<sup>2</sup>). Die Chrombäder werden ganz allgemein durch Auflösen von 50–500 g Chromtrioxyd ( $\text{CrO}_3$ ) je Liter des Elektrolyten hergestellt, welcher Lösung man eine angemessene Menge Chromichromat



und Schwefelsäure zusetzt.

Die Prüfung auf Schwefelsäure kann nach dem Spinn Schleuderverfahren der Langbein-Pfannhauser-Werke A. G.<sup>3</sup>) durchgeführt werden. Falsch ist es, eine Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Methylalkohol oder Äthylalkohol zu reduzieren und nach dem Wegkochen des Aldehyds und restlichen Alkohols in der nur noch dreiwertiges Chrom enthaltenden Lösung die Schwefelsäure einfach als Bariumsulfat zu fällen. Die Werte fallen viel zu niedrig aus. Die Abweichungen betragen bis zu 70%. Gründe dafür können noch nicht angegeben werden.

Genaue Werte erhält man, indem man 25–100 ccm des Bades auf 750 ccm verdünnt, diese Lösung mit 25 ccm Salzsäure (D 1,2) ansäuert,

<sup>1</sup>) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 335 (1932). — <sup>2</sup>) Chem. Ztg. 56, 571 (1932). — <sup>3</sup>) W. Pfannhauser, Verchromungstechnik, 2. Aufl., S. 97 (1931).

nahezu bis zum Sieden erhitzt, mit Bariumchloridlösung fällt, den Niederschlag auf Weissbandfilter sammelt, dieses nach sorgfältigem Waschen nass im Platintiegel verascht, den gelb gefärbten Rückstand mit Soda aufschliesst, die Schmelze in etwa 200 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Salzsäure (D 1,2) löst, zur Lösung 20 *ccm* Methylalkohol zugibt, bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches erwärmt, filtriert, den nunmehr leicht grünlich gefärbten Niederschlag nochmals in der angegebenen Weise aufschliesst und verarbeitet und den nun erhaltenen Niederschlag als Bariumsulfat auswägt. Die Werte sind noch 1–2% zu hoch, doch genau genug.

Zur Bestimmung von  $\text{CrO}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  schlägt der Verfasser einen etwas anderen Weg als Pfanhauser ein:

1. Der Elektrolyt wird mit Wasser verdünnt (1:10). 10 *ccm* dieser Lösung werden ihrerseits auf 200 *ccm* verdünnt; diese verdünnte Lösung wird mit 5 Tropfen Salpetersäure (D 1,4) sowie einem Überschuss an gesättigter Mercuronitratlösung versetzt und erst dann unter stetem Rühren zum Sieden erhitzt. Über einem purpurroten, körnigen Niederschlag soll nunmehr eine wasserhelle, blanke Flüssigkeit stehen. Man filtriert durch ein Weissbandfilter, wäscht mit verdünnter  $\text{HgNO}_3$ -Lösung, verascht das nasse Filter im Schalentiegel unter dem Abzug, glüht den Rückstand scharf, lässt ihn erkalten, durchmischt mit der Spitze eines Federmessers und glüht von neuem scharf. Das Gut muss rein grün sein, ohne bräunlichen Rand; andernfalls ist das Durchmischen zu wiederholen. Jetzt bringt man das leicht staubende Chromoxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) vorsichtig in eine Nickelschale, schliesst mit Natriumsuperoxyd auf, löst die Schmelze zu 500 *ccm* im Messkolben, entnimmt mit der Pipette 50 *ccm* der durchgeschüttelten trüben Flüssigkeit, verdünnt im 500 *ccm*-Titrierkolben auf etwa 200 *ccm*, säuert stark mit Schwefelsäure an, kocht 5 Minuten, gibt nach dem Erkalten des nunmehr blanken Gutes Jodkalium zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thio-sulfatlösung.

2. Man versetzt 5 *ccm* des Elektrolyten mit einigen Linsen Ätznatron, dampft auf dem Drahtnetz über kleiner Flamme ein, schmelzt den Rückstand mit Natriumsuperoxyd, löst die Schmelze in etwa 200 *ccm* Wasser, filtriert durch ein Weissbandfilter in einen 500 *ccm*-Kolben und verascht das sorgfältig gewaschene Filter, schmelzt die Asche wiederum in der Nickelschale mit Natriumsuperoxyd, filtriert die Lösung dieses Rückstandes zu dem Inhalt des 500 *ccm*-Kolbens, wäscht das Filter gründlich aus, füllt den Messkolben zur Marke auf und titriert 10 *ccm* wie unter 1.

Der Filtrerrückstand kann zur Bestimmung des Eisens nach Zimmermann-Reinhardt dienen.

Aus 1., der Bestimmung des Chromtrioxyds, und 2., der Bestimmung des Gesamtgehaltes an Chrom, kann man dann die Gehalte an freiem Chromtrioxyd und an der Verbindung  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$  im Elektrolyten errechnen.

W. Forst.

Über empfehlenswerte Charakteristika für analytisch chemische Reagenzien berichtet in Fortsetzung seiner Arbeiten<sup>1)</sup> das Komitee für analytische Reagenzien der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft über folgende Substanzen<sup>2)</sup>:

#### Benzol.

Von 100 *ccm* sollen 95 *ccm* zwischen 79,5 und 84° C übergehen. Der Gefrierpunkt soll nicht unter 5,2° C liegen. Nichtflüchtige Substanz: Werden 115 *ccm* auf dem Wasserbad verdampft und wird der Rückstand 30 Minuten bei 105—110° getrocknet, so soll sein Gewicht 0,001 *g* nicht überschreiten. Werden 25 *ccm* mit 15 *ccm* Schwefelsäure 15 bis 20 Sekunden geschüttelt, so sollen weder die Säure noch das Benzol sich dunkel färben. Zur Prüfung auf Thiophen gibt man einige *mg* Isatin zu vorstehendem Gemisch, schüttelt gut und lässt noch 1 Stunde stehen. Die Säure soll sich weder grün noch blau färben. Zur Prüfung auf Schwefelverbindungen gibt man 30 *ccm* alkoholische ungefähr 0,5 *n*-Kalilauge in einen Erlenmeyerkolben, fügt 6 *ccm* Benzol hinzu und kocht das Gemisch 30 Minuten am Rückflusskühler. Dann entfernt man diesen wieder, verdünnt das Gemisch mit 50 *ccm* Wasser und erhitzt auf dem Wasserbad, bis das Benzol und der Alkohol verdampft sind. Jetzt fügt man 50 *ccm* Bromwasser zu dem wässrigen Rückstand, erhitzt 15 Minuten, giesst ihn in ein Becherglas, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure (1:4), fügt einen Überschuss von 1 *ccm* der Säure zu und konzentriert die Lösung auf 50 *ccm*. Ist es nötig, so wird jetzt filtriert. Dann erhitzt man die Lösung zum Sieden, gibt 5 *ccm* Bariumchloridlösung hinzu, lässt 2 Stunden auf dem Dampfbad stehen und schliesslich über Nacht. Ist ein Niederschlag entstanden, so filtriert man ihn ab, wäscht ihn aus und glüht ihn. Ein Leerversuch mit den gleichen Mengen an Reagenzien läuft nebenher. Die Differenz zwischen dem geglühten Niederschlag und dem aus dem Leerversuch erhaltenen Wert soll nicht mehr als 0,002 *g* betragen.

#### Toluol.

Die Siedegrenzen sind hier 110—111°. Die nichtflüchtige Substanz darf nur 0,001 *g* wiegen. Schüttelt man 15 *ccm* mit 5 *ccm* Schwefelsäure 15—20 Sekunden lang und lässt darauf 15 Minuten stehen, so soll die Toluolschicht farblos sein und die Farbe der Säure nicht die einer Standardfarblösung übertreffen, die aus zwei Teilen Wasser und einem Teil einer Lösung besteht, welche 5 *g* Kobalt(2)-chlorid ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), 40 *g* Eisen(3)-chlorid ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) und 20 *ccm* Salzsäure im Liter gelöst enthält. Die Prüfung auf Schwefelverbindungen ist genau dieselbe wie beim Benzol. Die Differenz darf 0,0012 *g* betragen. Zur Prüfung auf Wasser kühlt man eine gegen Luftfeuchtigkeit gut geschützte Probe in Eis. Es soll keine Trübung entstehen.

#### Xylol.

Die geforderten Siedegrenzen sind 137—140° C. Die nichtflüchtige Substanz darf 0,002 *g* wiegen. Für die Prüfung auf Substanzen, die

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 80, 384 (1930); 86, 439 (1931). — <sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 347 (1932).



von Schwefelsäure dunkel gefärbt werden, gilt das für Toluol Gesagte. Auch die Prüfungen auf Schwefelverbindungen und auf Wasser sind dieselben.

#### Kupferacetat $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

Zur Bestimmung der unlöslichen Substanz löst man 10 g in 150 *ccm* Wasser, welche 1 *ccm* Eisessig enthalten, und lässt 1 Stunde auf dem Dampfbad stehen. Danach filtriert man durch einen Asbest-Gooch-tiegel, wäscht sorgfältig, trocknet den Tiegel bei 105–110° und wägt. Das Gewicht des Rückstandes soll nicht mehr als 0,001 g betragen. Sulfat: Zu dem bei dieser Bestimmung erhaltenen Filtrat gibt man 5 *ccm* Eisessig, erhitzt zum Sieden, fügt 5 *ccm* 10%ige  $\text{BaCl}_2$ -Lösung dazu und lässt über Nacht stehen. Dann filtriert man, wäscht aus, glüht und wägt. Das Gewicht des etwa entstandenen Bariumsulfats soll höchstens 0,0025 g mehr betragen als das Gewicht des Rückstandes einer Leerbestimmung mit denselben Mengen an Reagenzien. Zur Bestimmung der Alkalisalze löst man 4 g in ungefähr 190 *ccm* Wasser, fügt 2 *ccm* Schwefelsäure zu dieser Lösung, erhitzt sie auf 70° und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis das Kupfer vollständig gefällt ist. Jetzt verdünnt man auf 200 *ccm* und filtriert. 150 *ccm* des Filtrats werden zur Trockne verdampft. Der Rückstand davon wird geglüht und gewogen. Das Gewicht des geglühten Gutes soll 0,006 g nicht überschreiten. Zur Prüfung auf Chlorid löst man 1 g in 20 *ccm* Wasser und fügt zu dieser Lösung 1 *ccm* Salpetersäure und 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung dazu. Die Trübung soll nicht stärker sein, als die, welche 0,03 mg Chlor-Ion im gleichen Volumen Wasser, das die gleiche Menge Reagens enthält, hervorrufen. Zum Nachweis von Eisen wird der Filterrückstand von der Alkalibestimmung mit 1 *ccm* Salzsäure und 2 Tropfen Salpetersäure erhitzt. Man verdünnt mit Wasser auf 15 *ccm*. 5 *ccm* dieser Lösung verdünnt man nochmals mit 15 *ccm* Wasser und fügt 2 *ccm* Salzsäure und 3 *ccm* einer 10%igen Rhodan ammoniumlösung hinzu. Die Rotfärbung soll nicht stärker sein, als die, welche 0,1 mg Eisen unter denselben Bedingungen hervorruft. Andere Schwermetalle: Zu den verbleibenden 10 *ccm* Lösung von der Eisenbestimmung gibt man einen geringen Überschuss Ammoniak, kocht 1 Minute, filtriert und wäscht den Filterrückstand mit einer geringen Menge heissem Wasser. Sodann verdünnt man das Filtrat samt Washwasser auf 25 *ccm*. 5 *ccm* dieser Lösung werden mit Salzsäure genau neutralisiert und auf 20 *ccm* verdünnt. Dazu gibt man 2 Tropfen Ammoniak und 1 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Die Lösung soll sich nicht dunkler färben als eine Standardlösung, die in derselben Weise hergestellt wurde und 0,04 mg Nickel enthält.

#### Kupfernitrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ .

Die Bestimmung der unlöslichen Substanz verläuft wie beim Kupferacetat, nur dass hier 10 g Substanz in nur 100 *ccm* Wasser gelöst werden. Bei der Prüfung auf Chlorid wird die anfängliche Lösung (s. o.), sofern es nötig ist, filtriert; dann erst wird 0,1 n-Silbernitratlösung hinzugegeben. Die Standardmenge Chlorid ist hier 0,02 mg. Zur Bestimmung des Sulfats löst man 5 g Substanz in 5 *ccm* heissem Wasser, fügt 10 *ccm*



Salzsäure zu der Lösung und verdampft sie zur Trockne (Dampfbad). Den Rückstand löst man wieder in 5 *ccm* heissem Wasser, fügt abermals 10 *ccm* Salzsäure zur Lösung und verdampft nochmals zur Trockne. Diesen Trockenrückstand löst man in 100 *ccm* Wasser, fügt 1 *ccm* Salzsäure hinzu und filtriert. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden, gibt 55 *ccm* 10%ige Bariumchloridlösung zu und lässt über Nacht stehen. Wenn ein Niederschlag entstanden ist, filtriert, wäscht und glüht man ihn. Sein Gewicht soll das eines Blindversuchs um nicht mehr als 0,0013 *g* überschreiten. Die Alkalisalze werden genau so bestimmt wie beim Kupferacetat. Das Gewicht des sich ergebenden Rückstands soll höchstens 0,0015 *g* betragen. Auch die Prüfungen auf Eisen und andere Schwermetalle sind dieselben.

#### Basisches Bleiacetat (Subacetat).

Bleiprobe: Man wägt ungefähr 1 *g* genau in einen Porzellantiegel ein, gibt 0,5 *ccm* Schwefelsäure dazu und raucht die Säure ab. Das Gewicht des Bleisulfats soll 70–73% Blei entsprechen. Zur Bestimmung der in Essigsäure unlöslichen Substanz löst man 6 *g* in 100 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Eisessig und erwärmt, wenn nötig. Bleibt ein unlöslicher Rest, so filtriert man ihn ab und wäscht aus, bis das Filtrat von Schwefelwasserstoff nicht mehr dunkel gefärbt wird. Man trocknet den Rückstand bei 105–110°. Sein Gewicht soll 0,003 *g* nicht überschreiten. Zur Prüfung auf Chlorid löst man 1 *g* in 10 *ccm* Wasser und fügt 1 *ccm* Salpetersäure sowie 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung zu. Die entstehende Trübung soll nicht grösser sein als die, welche 0,05 *mg* Chlor-Ion im gleichen Flüssigkeitsvolumen vom gleichen Reagenziengehalt hervorrufen. 5 *g* Substanz werden in 42 *ccm* Wasser und 3 *ccm* Eisessig gelöst; man gibt noch 5 *ccm* Schwefelsäure zu und filtriert nach zehnminütigem Stehen; man erhält so die Lösung A. Nitratbestimmung: Zu 10 *ccm* der Lösung A gibt man 2 Tropfen Indigolösung (1 in 1000) und 10 *ccm* Schwefelsäure. Die blaue Farbe soll sich mindestens 5 Minuten lang halten. (Erlaubter Höchstgehalt: 0,003%  $\text{NO}_3$ ). Substanzen, die von Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, bestimmt man, indem man 10 *ccm* der Lösung A mit 100 *ccm* Wasser verdünnt, mittels Schwefelwasserstoffs alles Blei ausfällt und filtriert. 50 *ccm* des Filtrats verdampft man zur Trockne und glüht vorsichtig. Das Gewicht des Glührückstandes soll 0,0015 *g* nicht überschreiten (0,3%). Kupfer: Zu 25 *ccm* der Lösung A gibt man Ammoniak bis zur schwachen Alkalität, erhitzt die Lösung 10 Minuten auf dem Dampfbad und gibt dann noch 10 *ccm* Ammoniak dazu. Es soll keine Blaufärbung beobachtet werden, wenn die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser in einem Neßlerrohr verglichen wird (0,005%). Zur Bestimmung des Eisens löst man 2 *g* in wenigen *ccm* Wasser, fügt 2 *ccm* Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis Schwefelsäurenebel entstehen. Jetzt lässt man abkühlen, verdünnt mit Wasser auf 30 *ccm* und filtriert. Zu 15 *ccm* des Filtrats gibt man 2 *ccm* Salzsäure und 3 *ccm* 10%ige Ammonrhodanidlösung. Die Rotfärbung soll nicht stärker sein, als die, welche 0,05 *mg* Eisen unter denselben Bedingungen hervorrufen (0,005% Fe).

## Kaliumnitrat.

Das Unlösliche wird bestimmt, indem man 10 g in 50 ccm Wasser löst und die Lösung 1 Stunde auf dem Dampfbad stehen lässt. Dann filtriert man durch einen Asbest-Goochtiiegel, wäscht aus, trocknet bei 105–110° und wägt. Das Gewicht des Rückstandes soll nicht mehr als 0,0005 g betragen (0,005%). Zur Bestimmung der Neutralität löst man 5 g in 50 ccm kohlensäurefreiem Wasser und fügt 5 Tropfen Phenolphthalein dazu. Es soll keine Rosafärbung auftreten, bezw. erst bei Zusatz von einem Tropfen 0,1 n-Natronlauge. Gesamtchlorgehalt: Man glüht 1 g erst schwach und dann einige Minuten auf schwache Rotglut, kühlt, löst den Rückstand in 20 ccm Wasser und fügt 1 ccm Salpetersäure und 1 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung zu dieser Lösung hinzu. Es soll keine stärkere Trübung auftreten, als 0,02 mg Chlor-Ion unter denselben Bedingungen hervorrufen (0,002%). Zur Prüfung auf Jodat und Nitrit löst man 1 g in 10 ccm Wasser, gibt 2 Tropfen einer 10%igen Jodkaliumlösung, 1 ccm Chloroform und 2 ccm 36%ige Essigsäure dazu und schüttelt einige Minuten. Das Chloroform soll sich nicht rosa oder violett färben (0,0005%  $\text{JO}_3'$ , 0,001%  $\text{NO}_2'$ ). Phosphat: Man löst 5 g in 50 ccm Wasser, gibt 10 ccm Salpetersäure zu dieser Lösung und neutralisiert sie annähernd mit Ammoniak. Jetzt fügt man 50 ccm Ammonmolybdatlösung hinzu, schüttelt die auf 40° erwärmte Lösung 5 Minuten und lässt sie  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Der gebildete Niederschlag soll nicht mehr wiegen als der, welcher entsteht, wenn eine Probe Alkaliphosphat, die 0,025 mg  $\text{PO}_4'''$  enthält, auf dieselbe Weise behandelt wird (0,0005%  $\text{PO}_4'''$ ). Die Sulfatbestimmung verläuft wie beim Kupfernitrat, nur dass hier 12 g in 20 ccm Wasser gelöst werden, zu welcher Lösung man noch 25 ccm Salzsäure hinzugibt. Zu dem Trockenrückstand davon gibt man 15 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure und verdampft wieder zur Trockne. Den Rückstand löst man in 75 ccm Wasser und fällt in der beim Kupfernitrat angegebenen Weise ohne vorheriges Filtrieren. Das Gewicht des Rückstandes soll höchstens 0,001 g mehr betragen als der Rückstand eines Blindversuchs unter denselben Bedingungen (Grenze: 0,003%  $\text{SO}_4''$ ). Calcium, Magnesium und der Ammoniumhydroxydniederschlag: Man löst 10 g in 75 ccm Wasser und fügt 5 ccm 4%ige Ammonoxalatlösung, 2 ccm 10%ige Ammonphosphatlösung und 15 ccm Ammoniak zu dieser Lösung. Man rührt gut um und lässt über Nacht stehen. Wenn ein Niederschlag entstanden ist, filtriert, wäscht, glüht und wägt man. Das Gewicht des Glührückstandes soll höchstens 0,001 g betragen (0,01%). Schwermetalle: Man löst 2 g in 20 ccm Wasser und fügt 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser dazu. Es soll keine braune Farbe entstehen (Grenze: 0,0005% Pb). Eisen: Man macht die vorstehende Lösung mit Ammoniak alkalisch. Die Grünfärbung soll nicht grösser sein als die, welche 0,006 mg Eisen unter denselben Bedingungen hervorrufen (0,0003% Fe). Natrium: Eine 10%ige Lösung soll bei der Flammenprobe mit dem Platindraht keine Gelbfärbung ergeben (0,02%).

## Natriumfluorid.

Das Unlösliche wie beim Kaliumnitrat. 2 g werden in 100 ccm

Wasser in einer Platinschale gelöst. Das Gewicht des Rückstandes soll 0,001 g nicht übersteigen (0,05%). Zur Bestimmung des Chlorids löst man 0,3 g in 20 ccm Wasser und fügt 0,2 g Borsäure, 1 ccm Salpetersäure und 1 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung zu dieser Lösung. Die Trübung soll nicht stärker sein, als 0,03 mg Chlor-Ion unter denselben Bedingungen hervorrufen (0,01%). Freie Säure (HF): Man löst 2 g in 40 ccm Wasser (Platinschale), fügt 10 ccm einer gesättigten Kaliumnitratlösung dazu und kühlt auf 0° C ab. Jetzt gibt man 3 Tropfen Phenolphthalein dazu. Wenn keine Rotfärbung entsteht, titriert man mit 0,1 n-Natronlauge, bis eine Rotfärbung entsteht, die 15 Minuten beständig ist. Dazu sollen nicht mehr als 2 ccm 0,1 n-Natronlauge nötig sein (0,2%). Freies Alkali ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ): Entsteht bei der vorstehenden Prüfung direkt eine Rotfärbung, so gibt man unter schwachem Rühren 0,1 n-Salzsäure dazu, bis die Rotfärbung verschwindet. Dazu sollen nicht mehr als 0,5 ccm Säure nötig sein (0,25%). Kieselfluorwasserstoffsäures Natrium: Man kocht die Lösung von der vorstehenden Probe und titriert mit 0,1 n-Lauge, bis eine dauernde Rotfärbung entsteht. Dazu sollen 1,5 ccm 0,1 n-Natronlauge genügen (0,35%). Sulfat: Man raucht 0,5 g in einer Platinschale 4 bis 5mal mit 10 ccm Salzsäure ab, das letzte Mal bis zur Trockne. Den Rückstand nimmt man in 20 ccm Wasser auf, fügt 1 ccm 0,1 n-Salzsäure hinzu und filtriert, wenn nötig. Zum Filtrat gibt man 2 ccm 10%ige Bariumchloridlösung. Die in 10 Minuten gebildete Trübung soll nicht grösser sein als die, welche 0,15 mg  $\text{SO}_4^{''}$  unter denselben Bedingungen erzeugen (0,03%). Sulfid: Man löst 6 g in 150 ccm Wasser, fügt 2 ccm Salzsäure und wenige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert sofort mit 0,1 n-Jodlösung. 0,1 ccm der letzteren (nicht mehr) soll eine Blaufärbung hervorrufen (0,005%  $\text{SO}_3^{''}$ ). Schwermetalle: 2 g werden in einem Platintiegel mit 10 ccm Salzsäure behandelt; nun wird zur Trockne verdampft. Man wiederholt die Operation mit 10 ccm Salzsäure. Dann erwärmt man den Rückstand mit wenigen Tropfen Salzsäure und löst in 40 ccm heissem Wasser. Man neutralisiert 20 ccm dieser Lösung mit Ammoniak, fügt 1 ccm 0,1 n-Salzsäure hinzu und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Die Färbung soll nicht stärker sein als sie 0,03 mg Pb unter denselben Bedingungen hervorrufen (0,003%). Eisen: Zu den verbleibenden 20 ccm von der vorhergehenden Probe gibt man 2 ccm Salzsäure, filtriert, wenn nötig, und fügt 3 ccm einer 10%igen Rhodanammunlösung hinzu. Die Rotfärbung soll der entsprechen, welche 0,03 mg Fe unter gleichen Bedingungen erzeugen (0,003% Fe).

#### Natriumnitrit.

Unlösliches: 10 g werden in 100 ccm Wasser gelöst. Im übrigen wird wie oben verfahren (0,01%). Zur Herstellung einer Lösung A löst man 10 g in Wasser und füllt auf 100 ccm auf. Reingehalt: Man verdünnt 10 ccm der Lösung A auf 100 ccm. Ferner mischt man 300 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure und gibt, während das Gemisch noch warm ist, 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung zu dieser Lösung, bis eine schwache Rotfärbung entsteht, die 2 Minuten bestehen bleibt. Man fügt 40 ccm



0,1 n-Kaliumpermanganatlösung zu dieser Lösung und mischt. Sodann lässt man unter dauerndem Rühren 10 *ccm* der Natriumnitritlösung aus einer Pipette zulaufen, wobei man die Spitze derselben unter der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Zu dieser Lösung gibt man 15 *ccm* 0,1 n-Ferroammonsulfatlösung und titriert nach 5 Minuten den Überschuss mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung zurück. Jeder verbrauchte *ccm* Permanganatlösung entspricht 0,00345 *g* Natriumnitrit. Es sollen nicht weniger als 97% gefunden werden. Chlorid: Zu 10 *ccm* der Lösung A gibt man 10 *ccm* Wasser und fügt langsam 2 *ccm* Eisessig zu diesem Gemisch. Man erwärmt langsam, bis kein Gas mehr entwickelt wird, kühlt und verdünnt auf 25 *ccm*. Zu dieser Lösung gibt man 1 *ccm* Salpetersäure und 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung. Die Trübung soll höchstens 0,1 *mg* Chlorid entsprechen (0,01%). Sulfat: Zu 10 *ccm* der Lösung A gibt man langsam 2 *ccm* Salzsäure und verdampft auf dem Dampfbad zur Trockne. Den Trockenrückstand behandelt man mit 1 *ccm* verdünnter Salzsäure (1 + 9), verdünnt noch mit 10 *ccm* Wasser und gibt 1 *ccm* einer 10%igen Bariumchloridlösung dazu. Die Trübung soll höchstens der entsprechen, welche 0,2 *mg* SO<sub>4</sub>'' unter gleichen Bedingungen erzeugen (0,02% SO<sub>4</sub>''). Calcium: Zu 10 *ccm* der Lösung A gibt man langsam 1 *ccm* Eisessig. Man erhitzt zur Vertreibung der Stickoxyde, kühlt, verdünnt auf 10 *ccm* und gibt 2 *ccm* einer 4%igen Ammonoxalatlösung hinzu. Die entstehende Trübung soll nicht stärker sein als die, welche 0,1 *mg* Calcium unter denselben Umständen hervorruft (0,01% Ca). Schwermetalle: Zu 20 *ccm* der Lösung A gibt man langsam 3 *ccm* Salzsäure und verdampft auf dem Dampfbad zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit 1 *ccm* n-Salzsäure, verdünnt auf 10 *ccm* und gibt zur Lösung 2 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser. Die Dunkelfärbung soll der entsprechen, die 0,04 *mg* Blei im gleichen Fall erzeugen (0,002% Pb). Eisen: Zu 20 *ccm* der Lösung A gibt man 5 *ccm* Salzsäure und verdampft auf dem Dampfbad beinahe zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit 2 *ccm* Salzsäure und 15 *ccm* Wasser auf, filtriert die sich ergebende Lösung, wenn nötig, und gibt 3 *ccm* einer 10%igen Rhodanammunlösung dazu. Die Rotfärbung soll nicht stärker sein als die, die 0,02 *mg* Eisen im selben Fall hervorrufen (0,001% Fe). Kalium: Man löst 2 *g* in einem Gemisch von 10 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salzsäure, verdampft auf dem Dampfbad zur Trockne und erhitzt den Rückstand 15 Minuten auf 120°. Man löst dann das Salz in 10 *ccm* Wasser und fügt 10 *ccm* Natriumkobaltinitritlösung und 7 *ccm* Alkohol zu dieser Lösung. Die Trübung soll nicht grösser sein als die, die entsteht, wenn man zu einem Gemisch von 10 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Natriumkobaltinitritlösung 0,2 *mg* Kalium und 7 *ccm* Alkohol gibt (0,01%). Die Natriumkobaltinitritlösung stellt man her durch Auflösen von 25 *g* Natriumnitrit in 50 *ccm* Wasser, zu welcher Lösung man 15 *ccm* 6 n-Essigsäure und 2,5 *g* Kobaltacetat [Co(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O] oder einen äquivalenten Betrag an Nitrat oder Chlorid gibt. Man lässt die Lösung über Nacht stehen, filtriert und verdünnt auf 100 *ccm*.

#### Phenolphthalein.

Nichtflüchtige Substanz: Man glüht 2 *g* und wägt. Der Rückstand



soll nicht mehr als 0,001 g wiegen (0,05%). In Alkohol unlöslicher Anteil: Löst man 1 g in 15 ccm Alkohol, so soll die Lösung klar sein und keinen unlöslichen Rest enthalten. Löslichkeit in Natronlauge: 1 g soll sich vollständig in einem Gemisch von 90 ccm Wasser und 10 ccm n-Natronlauge lösen. Empfindlichkeit: Man löst 1 g in 10 ccm neutralem Alkohol. 1 ccm dieser Lösung verdünnt man mit 200 ccm kohlensäurefreiem Wasser und gibt 0,05 ccm einer 0,1 n-Natronlauge hinzu. Die Lösung soll, wenn man sie mit dem gleichen Volumen Wasser vergleicht, eine Rotfärbung zeigen. Der Schmelzpunkt soll nicht unter 258° C liegen.

Berichtigung der früheren Mitteilung über Kupferoxyd, gepulvert und granuliert<sup>1)</sup>. Es soll nicht mehr als 0,005% Chlor enthalten. Die Trübung muss daher der entsprechen, welche 0,05 mg Chlor-Ion unter den gleichen Bedingungen hervorrufen.

W. Forst.

**Die Kapazität von Trockenmitteln, die in Gasmasken verwendet werden sollen**, haben M. Blumer, C. J. Engelder und A. Silverman<sup>2)</sup> ermittelt. Die Methode zur Feststellung der Wirksamkeit der verschiedenen Trockenmittel basiert auf dem Vorhandensein eines Katalysators (dessen Zusammensetzung und Beschaffenheit die Verfasser allerdings nicht angeben), der genügend aktiv ist, Kohlenoxyd bei 0° vollständig zu Kohlendioxyd zu oxydieren und auch wieder sehr empfindlich gegen Wasserdampf ist, der seine Aktivität stark herabsetzt. Man füllt 15 ccm des Trockenmittels (Korngrösse 12–14 Maschen je Zoll) in eine senkrechte Glasröhre ( $\varnothing = 3$  cm), bringt den Katalysator darauf (20 ccm, Korngrösse 12–14 Maschen je Zoll) und leitet einen Luftstrom, der bei 20° mit 50% Wasserdampf gesättigt ist und 1 Vol.-% Kohlenoxyd enthält, mit 200 l je Stunde darüber. Ein CO-Anzeiger, der 0,01% Kohlenoxyd registriert, dient zur Prüfung des ausströmenden Gases. Die Kapazität des Trockenmittels wird gemessen als die Zeit, welche nötig ist, die Aktivität des Katalysators von 100% auf 95% herabzusetzen, d. h. in welcher das Trockenmittel 0,17 g Wasser, welche 1% des Katalysatorgewichtes entsprechen, durchgelassen hat. Die relative Feuchtigkeit des Gases wird eingestellt, indem man es durch zwei Waschflaschen passieren lässt, die mit verdünnter Schwefelsäure von 13,2 mm Quecksilber-Wasserdampfspannung bei 20° C gefüllt sind. Bei 200 l je Stunde Gasgeschwindigkeit beträgt der Atmosphärendruck 746 mm Quecksilber, d. h. es gehen 3,54 l Wasserdampf je Stunde oder 0,043 g je Minute durch. Für den Durchgang von 0,17 g sind also 4 Minuten nötig. Deshalb wird die Messzeit vom ersten Nachlassen des Katalysators bis zum Ende des Versuchs auf 4 Minuten festgesetzt und so die wahre Lebensdauer des Trockenmittels gemessen. Alle Trockenmittel werden vorher bei 400° C (unter vermindertem Druck 20 mm Quecksilber) entwässert, ausser Aluminiumoxyd und Magnesiumperchlorat.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird 6 Stunden auf 1000° erhitzt,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  auf 200° (bei 5 mm Quecksilber.) Es zeigt sich, dass Aluminiumoxyd das meiste Wasser absorbiert, dann folgen mit gleicher Kapazität Magnesiumperchlorat und Calciumchlorid. Alle anderen haben eine weit geringere Kapazität. Manche

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 80, 385 (1930). — <sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 339 (1932).

Trockenmittel lassen von Anfang an etwas Wasser durch, so Calciumchlorid, Calciumoxyd und Natriumhydroxyd; andere absorbieren bis zu einem gewissen Punkt und brechen dann durch, wie Magnesiumperchlorat, Aluminiumoxyd, Bariumoxyd, Natriumsulfat und Bariumoxyd. Nur drei sind fähig, den Katalysator unter den gegebenen Bedingungen, die denen in der Gasmaske angepasst sind (betr. Gewicht je Volumeneinheit), 1 Stunde zu schützen, nämlich Aluminiumoxyd, Magnesiumperchlorat und Calciumchlorid.

W. Forst.

Zur Bestimmung des Reduktionswertes von Färbeküpen hat J. Hausner<sup>1)</sup> die Verwendung eines „Küpometers“ vorgeschlagen. Die Beurteilung der reduzierenden Eigenschaften einer Küpe nach ihrem Aussehen und färberischen Verhalten, ebenso auf Grund quantitativer Prüfungen zur Bestimmung des Sauerstoffaufnahmevermögens der Proben ist zuweilen unsicher.

Die neue Methode des Verfassers ermittelt nicht das in einer Küpe enthaltene freie Hydrosulfit sondern den Gesamt-reduktionswert derselben, also die Summe der Reduktionskraft der Leukoverbindung des Farbstoffes und des etwa vorhandenen Hydrosulfitüberschusses. Sie gründet sich auf die Absorption des Luftsauerstoffs durch die in der Küpe enthaltenen reduzierten Bestandteile, indem die dadurch verursachte Volumenabnahme durch eine Wassersäule gemessen wird und somit direkt den Reduktionswert der Küpe darstellt.

Zur Ausführung der Bestimmung werden in das in Abb. 18 gezeichnete Kölbchen zunächst einige Tropfen einer Lösung eines Schaummittels zugegeben und darauf mittels einer Pipette 10 ccm auf Raumtemperatur abgekühlte Färbeküpe, die dem Färbebad etwa 10 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche entnommen werden. Beim Einfüllen soll die Pipettenspitze den Boden des Kölbchens berühren, um zu vermeiden, dass die Küpe bereits beim Einfüllen zu sehr mit Luft in Berührung kommt. Darauf wird der Einsatzteil in den Glasschliff des Kolbenhalses eingesetzt und das darüber befindliche Skalenrohr bei geöffnetem Hahn bis zur Nullmarke mit Wasser gefüllt. Dadurch dringt ein wenig Wasser in die Ampulle, bis die darin enthaltene Luft den entsprechenden Überdruck angenommen hat; der Hahn wird geschlossen und der Apparat in der Richtung seiner Längsachse bis zur Beendigung des Farbumschlags in der Küpe geschüttelt. Nunmehr wird der Hahn wieder geöffnet und der gebildete Unterdruck durch den Wasserzulauf ausgeglichen. Die Skala ist auf g Hydrosulfit je l geeicht, so dass der Reduktionswert direkt abgelesen werden kann.



Abb. 18.

Bei Küpen mit nur geringer Reduktionskraft wird ein Vielfaches von 10 ccm in das Küpometerkölbchen eingeführt und das abgelesene Ergebnis durch den entsprechenden Faktor geteilt.

Die Genauigkeit der Methode ist aus nachstehenden Beleganalysen ersichtlich:

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 55, 363 (1931).

| Eingewogene Menge<br>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$<br>für 10 ccm Küpe<br>g | Gefundener Reduktionswert<br>g Hydrosulfit je 1 l Küpe<br>etwa |
|--|--|
| 0,030  | 3,3  |
| 0,050  | 5,2  |
| 0,070  | 7,3  |
| 0,080  | 7,8  |
| 0,090  | 8,8  |

Zur Prüfung von fertig angemachten Kypendruckfarben auf ihren Gehalt an Sulfoxylat-Formaldehyd (Rongalit) eignet sich diese Methode nicht, da sich die Formaldehyd-Hydrosulfitverbindungen durch Luft-sauerstoff zu langsam oxydieren. Ebenso werden mit glucosehaltigen Küpen zu niedrige Werte erhalten, da Glucose beim Schütteln in alkali-scher Lösung ebenfalls Sauerstoff verbraucht. H. Brückner.

Untersuchungen über die Beeinflussung der Zug-Dehnungskurve von Kautschuk durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft ergaben nach R. B. Stringfield<sup>1)</sup>, dass dieser bei gewöhnlichen Arbeitsbedingungen nur sehr klein ist und somit vernachlässigt werden kann. Nur bei hoher Arbeitstemperatur und starkem Feuchtigkeitsgehalt der Luft können die erhaltenen Ergebnisse merklich beeinflusst werden. H. Brückner.

Eingehende Untersuchungen über die Bestimmung von Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk mit 1–3% Schwefelgehalt (Ballonstoffgummi) haben J. W. W. Dyer und A. R. Watson<sup>2)</sup> durchgeführt.

Zur Bestimmung des gebundenen Schwefels im Kautschuk erwärmt man 0,5–3 g desselben in 30–40 ccm konz. Salpetersäure (D 1,42) bis zum Klarwerden der Flüssigkeit, kühlt auf Zimmertemperatur ab, gibt 0,25–0,5 g Kaliumpermanganat zu, erwärmt etwas und wiederholt diese Oxydation, bis sich ein beständiger schwarzer Bodenkörper bildet. Es ge-nügen im allgemeinen hierfür 2 g Permanganat. Die Flüssigkeit wird zu-sammen mit diesem Niederschlag zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 10 ccm konz. Salzsäure aufgenommen, die Lösung auf 100 ccm ver-dünnt, zum Sieden erhitzt und gegen Methylorange schwach sauer gemacht. Das darin enthaltene Sulfat-Ion wird mit Bariumchloridlösung gefällt.

Zur Bestimmung des freien (acetonlöslichen) Schwefels werden 1–2 g des Kautschuks mit 50–60 ccm Aceton ausgekocht. Die Extrakt-lösung wird mit 0,5–1 g Kaliumpermanganat versetzt, 1–2 Minuten lang geschüttelt und etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang stehen gelassen, wobei die Purpur-färbung der Lösung erhalten bleiben soll. Anderenfalls wird weiteres Permanganat zugefügt. Anschliessend wird das Aceton abdestilliert, der Rückstand auf 110–120° erhitzt, mit 3–5 ccm konz. Salzsäure für je 1 g zugegebenes Permanganat aufgenommen, die erhaltene klare grüne Lösung bis zur Entfärbung erwärmt, filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, nochmals schwach mit Salzsäure angesäuert und die gebildete Schwefel-säure als Bariumsulfat gefällt und gewogen. H. Brückner.

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. **17**, 833 (1925). — <sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **41**, 251 T (1922).

# Über die Bestimmung von Kalium und Natrium in Form der Sulfate.

Von

H. Remy und R. Siegmund.

Aus dem Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.

[Eingegangen am 25. April 1933.]

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Kalium und Natrium sind bekanntlich die Sulfate dieser Metalle sehr geeignet. Jedoch besteht hierbei die Schwierigkeit, dass Natrium- und Kaliumsulfat, besonders das letztere, bei hohen Temperaturen flüchtig sind. Wenn man von sauren Lösungen ausgeht, so muss zur Vertreibung der letzten Reste überschüssiger Schwefelsäure, bezw. zur Umwandlung des Pyrosulfats in das normale Sulfat geglüht werden. Geht man von Lösungen der neutralen Salze aus, so muss man gleichfalls glühen, um die Produkte völlig wasserfrei zu bekommen. Über die Bedingungen, die man zur Erzielung einer völligen Schwefelsäure-, bezw. Wasserabspaltung einerseits und andererseits zur Vermeidung eines Gewichtsverlustes durch Verflüchtigung einhalten muss, findet man in den analytischen Lehrbüchern nur unbestimmte Angaben, z. B.: „Man . . . erhitzt schliesslich zur schwachen Rotglut“ (F. P. Treadwell<sup>1</sup>) oder „Man erhitzt zuerst gelinde . . . , schliesslich bis zur stärksten Rotglut“ (W. Autenrieth).

Da wir zum Zweck präziser Löslichkeitsbestimmungen ein Verfahren zur genauen gewichtsanalytischen Bestimmung von Natriumsulfat und Kaliumsulfat benötigten, so haben wir zunächst die Abhängigkeit der restlosen Entwässerung und der Verflüchtigung von der Glüh-temperatur bei diesen Salzen systematisch untersucht. Auf Grund der hierbei erhaltenen Ergebnisse haben wir sodann Vorschriften für die gewichtsanalytische Bestimmung von Natriumsulfat und Kaliumsulfat sowohl aus neutralen, wie aus schwefelsauren Lösungen ausgearbeitet. Die von uns beim Arbeiten nach diesen Vorschriften erreichte mittlere Genauigkeit des einzelnen Versuchs betrug bei der Bestimmung des Natriumsulfats aus wässriger Lösung 0,01%, bei der Bestimmung des Kaliumsulfats aus wässriger Lösung 0,04% und des Kaliumsulfats aus

---

<sup>1</sup>) Entsprechend heisst es z. B. auch in den von W. W. Scott herausgegebenen „Standart methods of chemical analysis“, I, S. 409 (1927): „ignite . . . at dull red heat“.



schwefelsaurer Lösung 0,01%. In Serien von je vier Versuchen wurde erreicht bei der Bestimmung des Natriumsulfats aus wässriger Lösung eine Genauigkeit des Mittelwertes von 0,003%, bei der Bestimmung des Kaliumsulfats aus wässriger Lösung eine Genauigkeit von 0,008% und bei der Bestimmung des Kaliumsulfats aus schwefelsaurer Lösung eine Genauigkeit von 0,007%.

Wie Abb. 19 zeigt, existiert im Falle des durch Eindampfen aus neutraler Lösung gewonnenen Kaliumsulfats ein ziemlich ausgedehntes Temperaturintervall (von 400—800° reichend), innerhalb dessen das Kaliumsulfat streng gewichtskonstant bleibt. Durch Erhitzen auf

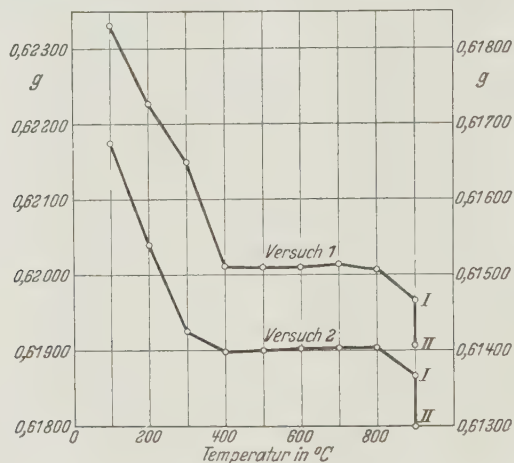


Abb. 19.

#### Gewichtsabnahme von Kaliumsulfat beim Erhitzen.

Die nach links abgetragenen Ordinaten gelten für Versuch 1, die nach rechts abgetragenen für Versuch 2. I: nach einstündigem Glühen; II: nach zwei-stündigem Glühen.

Temperaturen unterhalb 400° wird bei üblicher Glühdauer (z. B. 1 Stunde) das Wasser noch nicht restlos abgegeben, bei Temperaturen oberhalb 800° treten merkliche Gewichtsverluste infolge Verflüchtigung auf.

Im Falle des durch Eindampfen aus neutraler Lösung gewonnenen Natriumsulfats tritt zwar auch in einem etwa von 400—700° reichenden Temperaturintervall annähernde Gewichtskonstanz auf. Oberhalb 700° erfolgt jedoch erneute Wasserabgabe, und die letzten Spuren werden von diesem Salz erst beim Schmelzen abgegeben (vergl. Abb. 20, S. 324). Das Natriumsulfat zeigt jedoch bei 900°, also 16° oberhalb des Schmelzpunktes, noch keine merkliche Flüchtigkeit; denn das 1 Stunde lang bei 900° geglühte Salz erlitt durch erneutes 2stündiges Erhitzen auf 900° keine merkliche Gewichtsabnahme mehr.

## Beschreibung der Versuche.

### 1. Herstellung der Ausgangslösungen.

Die zur Herstellung der Lösungen verwendeten Salze, Natriumsulfat und Kaliumsulfat p. a. (Kahlbaum), wurden zunächst aus Wasser umkrystallisiert (obgleich bei der Reinheitsprüfung Verunreinigungen nicht festzustellen waren). Das Natriumsulfat wurde dann in einem Platintiegel vorsichtig entwässert, dann erst 3 Stunden bei  $600^{\circ}$  geglüht, darauf langsam bis über den Schmelzpunkt ( $884^{\circ}$ ) erhitzt und schliesslich noch 1 Stunde bei  $900^{\circ}$  geglüht. Von dem auf diese Weise erhaltenen, vollkommen wasserfreien Produkt wurden  $38,5247\text{ g}$  in einen Glaskolben eingetragen und in Wasser gelöst. Das Gewicht der Lösung betrug  $484,459\text{ g}$ . Die Lösung enthielt somit  $0,079522\text{ g}$  wasserfreies Natriumsulfat je  $\text{g}$  Lösung. Bei dieser Zahl ist noch die letzte Dezimale sicher.

Die Kaliumsulfatlösung wurde durch Auflösen von  $28,1930\text{ g}$  des vorher 3 Stunden lang bei  $800^{\circ}$  geglühten Kaliumsulfats hergestellt. Das Gewicht der Lösung betrug  $478,272\text{ g}$ . In  $1\text{ g}$  dieser Lösung waren somit  $0,058949\text{ g}$  wasserfreies Kaliumsulfat enthalten. Auch bei dieser Zahl ist noch die letzte Dezimale sicher.

Für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuche wurden jeweils ungefähr  $10\text{ ccm}$  der Lösungen abpipettiert; unmittelbar darauf wurde durch Wägung im mit gut passendem Deckel versehenen Porzellantiegel die Menge der Lösung genau bestimmt. Die Wägung beanspruchte, da die Gewichte annähernd bekannt waren, nur 1—2 Minuten. Während dieser Zeit verdunstete keine für die Versuchsgenauigkeit in Betracht kommende Wassermenge. (In 15 Minuten verdunstete  $1\text{ mg}$ .) In den Fällen, in denen die Wägung des Tiegels mit der geglühten Substanz in einem Wägegglas vorgenommen wurde, wurde auch die Wägung der Flüssigkeitsmenge — dann natürlich ohne Tiegeldeckel — im verschlossenen Wägegglas ausgeführt.

Die zur Verfügung stehende Waage gestattete eine Genauigkeit von  $\pm 0,03\text{ mg}$ . Alle Wägungen wurden unter Berücksichtigung der Raumtemperatur und des jeweiligen Luftdrucks auf den luftleeren Raum reduziert.

### 2. Ermittlung der Glühtemperatur.

#### a) Natriumsulfat.

Ungefähr  $10\text{ ccm}$  der Natriumsulfatlösung wurden in einem Porzellantiegel zunächst im offenen elektrischen Ofen bei  $60\text{—}80^{\circ}\text{ C}$  zur Trockne eingedampft, wozu 2—3 Stunden erforderlich waren. Darauf wurde 1 Stunde lang auf  $200^{\circ}$  erhitzt und nach Abkühlung gewogen usf. bei  $400$ ,  $700$ ,  $800$  und  $900^{\circ}$ . Zuletzt wurde nochmals 2 Stunden lang bei  $900^{\circ}$

geglüht. Die Ergebnisse der nach Glühen bei den verschiedenen Temperaturen ausgeführten Wägungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt

Tabelle 1.  
Gewichtsabnahme von Natriumsulfat beim Erhitzen.

| Temperatur<br>° C       | Gewicht<br>g |
|-------------------------|--------------|
| 200                     | 0,84707      |
| 400                     | 0,84664      |
| 700                     | 0,84659      |
| 800                     | 0,84631      |
| 900                     | 0,84621      |
| 1 Stde. geglüht         |              |
| 900                     | 0,84620      |
| weitere 2 Stdn. geglüht |              |
| Sollgewicht             | 0,84616      |

(vergl. auch Abb. 20). Man ersieht daraus, dass das Natriumsulfat erst nach Glühen bei 900°, bzw. erst nach erfolgtem Schmelzen gewichts-

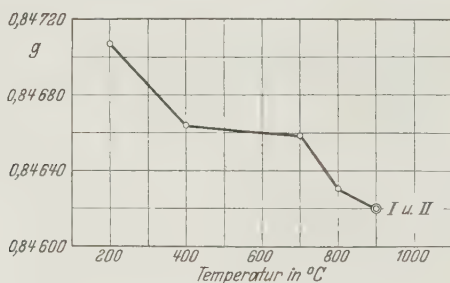


Abb. 20

Gewichtsabnahme von Natriumsulfat beim Erhitzen.  
I: nach einstündigem Glühen; II: nach dreistündigem Glühen.

konstant geworden ist. Weiter erkennt man, dass bei 900° auch nach mehrstündigem Erhitzen eine Verflüchtigung des Natriumsulfats noch nicht feststellbar ist.

Man findet öfters die Angabe, dass zur Vermeidung einer Verflüchtigung nur bis zur schwachen Rotglut erhitzt werden soll. Demgegenüber zeigt die hier mitgeteilte Versuchsreihe, dass im Falle des Natriumsulfats Erhitzen auf „schwache Rotglut“, bzw. Dunkelrotglut, also Erhitzen auf etwa 600—700°, zur vollständigen Entwässerung nicht ausreicht, und dass bei dem hierfür erforderlichen Erhitzen auf 900°, also auf Hellrotglut, eine Verflüchtigung noch nicht zu befürchten ist.

## b) Kaliumsulfat.

Dampft man eine Kaliumsulfatlösung in gleicher Weise ein, wie bei der Natriumsulfatlösung beschrieben, also im offenen Tiegel, so treten häufig beträchtliche Substanzverluste infolge Dekrepitierens auf. Es wurde daher bei den hier zunächst beschriebenen Versuchen so verfahren, dass man auf den Tiegel zwei 4—5 cm lange Magnesiastäbchen und auf diese einen Porzellantiegeldeckel legte. Nach dem Eindampfen wurde zunächst die Temperatur noch etwa 1 Stunde lang bei 60—80° belassen, dann wurde sie langsam auf 100° gesteigert und hierbei dann noch 1 Stunde lang belassen. Nach dem Abkühlen wurde der Tiegel mitsamt dem Deckel gewogen. Alsdann wurde 1 Stunde<sup>1)</sup> lang auf 200° erhitzt, wieder gewogen usf. bis 900°. Nachdem bei 900° zunächst 1 Stunde lang geglüht worden war, wurde nach Abkühlen und Wägen noch einmal 1 Stunde lang auf 900° erhitzt. Die in zwei derartigen Versuchsreihen festgestellten Gewichte sind in der Tabelle 2 (vergl. auch Abb. 19, Seite 322) zusammengestellt. Man ersieht daraus, dass zur Abgabe der letzten Feuchtigkeitsreste ein Erhitzen auf wenigstens 400° erforderlich ist, und dass oberhalb 800° das Kaliumsulfat sich merklich zu verflüchtigen beginnt. Innerhalb des Temperaturintervalls von 400—800° jedoch erhält man, wie die Versuche zeigen, vollkommen konstantes Gewicht.

Tabelle 2.

Gewichtsabnahme von Kaliumsulfat beim Erhitzen.

| Temperatur<br>°C            | Versuch 1<br>g | Versuch 2<br>g |
|-----------------------------|----------------|----------------|
| 100                         | 0,62331        | 0,61673        |
| 200                         | 0,62227        | 0,61539        |
| 300                         | 0,62150        | 0,61429        |
| 400                         | <b>0,62012</b> | <b>0,61398</b> |
| 500                         | <b>0,62011</b> | <b>0,61400</b> |
| 600                         | <b>0,62011</b> | <b>0,61403</b> |
| 700                         | <b>0,62014</b> | <b>0,61404</b> |
| 800                         | <b>0,62008</b> | <b>0,61404</b> |
| 900                         | 0,61966        | 0,61364        |
| 1 Stde. geglüht             |                |                |
| 900                         | 0,61906        | 0,61299        |
| eine weitere Stde. geglüht. |                |                |

Für den Versuch 1 der Tabelle 2 wurden 10,5377 g, für den Versuch 2 10,4145 g der Kaliumsulfatlösung verwendet. Darin waren 0,62118 g, bzw. 0,61391 g Kaliumsulfat enthalten. Der Vergleich dieser Zahlen mit den in dem Intervall von 400—800° gefundenen Gewichtsmengen zeigt, dass in dem ersten Versuch, obgleich im bedeckten Tiegel

<sup>1)</sup> Die Anheizdauer ist dabei nicht mitgerechnet.



eingedampft wurde, ein Gewichtsverlust von 1,1 mg durch Dekrepitieren eingetreten war. Hiervon abgesehen zeigten die beiden Versuche völlig gleichen Verlauf, wie besonders auch aus der Abb. 19 (S. 322) ersichtlich ist. Arbeitsvorschriften, die Verluste durch Dekrepitieren ausschliessen, werden im übernächsten Abschnitt angegeben werden.

### 3. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Natriumsulfats aus wässriger Lösung.

Aus den oben mitgeteilten Versuchen ergab sich folgende Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Natriumsulfats aus neutraler wässriger Lösung:

Man dampft die Lösung in einem Porzellantiegel, dessen Gewicht man nach Glühen bei 900° bestimmt hat, bei 60—80° zur Trockne ein, erhitzt dann noch eine weitere Stunde auf 60—80° und glüht darauf 1 Stunde lang bei 600° im elektrischen Ofen. Darauf steigert man die Temperatur so, dass im Verlauf einer weiteren halben Stunde 900° erreicht werden. Das nunmehr geschmolzene Natriumsulfat lässt man im evakuierten Exsiccator abkühlen und wägt. Zur Prüfung auf Gewichtskonstanz wird nach ½stündigem Glühen bei 900° die Wägung wiederholt. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse der zur Kontrolle dieser Vorschrift ausgeführten Versuche mitgeteilt. Bei den Versuchen 1—4 wurde der Tiegel bei der Wägung in ein Wägegias gestellt. Hierbei musste mit

Tabelle 3.

| I            | II                | III                      | IV   | V                                |  | VI      |
|--------------|-------------------|--------------------------|--|----------------------------------|--|---------|
| Vers.<br>Nr. | Lösungs-<br>menge | Gefundener<br>Salzgehalt | Gefundener Salz-<br>gehalt, auf 10 g<br>Lösung bezogen | Fehler der Einzel-<br>bestimmung |  |         |
|              | g                 | g                        | g  | in g                             |  | in %    |
| 1            | 10,8644           | 0,86386                  | 0,79512  | + 0,00010                        |  | + 0,013 |
| 2            | 10,6605           | 0,84778                  | 0,79524  | — 0,00002                        |  | — 0,003 |
| 3            | 10,5577           | 0,83980                  | 0,79544  | — 0,00022                        |  | — 0,028 |
| 4            | 10,3998           | 0,82696                  | 0,79516  | + 0,00006                        |  | + 0,008 |
| 5            | 10,6983           | 0,85098                  | 0,79544  | — 0,00022                        |  | — 0,028 |
| 6            | 10,5230           | 0,83715                  | 0,79554  | — 0,00032                        |  | — 0,040 |
| 7            | 10,4471           | 0,83093                  | 0,79538  | — 0,00016                        |  | — 0,020 |
| 8            | 10,6771           | 0,84906                  | 0,79522  | 0                                |  | 0       |
| 9            | 10,6692           | 0,84832                  | 0,79512  | + 0,00010                        |  | + 0,013 |
| 10           | 10,6557           | 0,84718                  | 0,79504  | + 0,00018                        |  | + 0,023 |

Arithmet. Mittel der Werte Spalte IV

von Vers. 1—4 0,79524 g, v. Vers. 5—10 0,79529 g

Tatsächl. Gehalt in 10 g Lösg., Vers. 1—4 0,79522 g, v. Vers. 5—10 0,79522 g

Fehler des Mittelwerts von Vers. 1—4 — 0,00002 g, v. Vers. 5—10 — 0,00007 g

besonderer Sorgfalt darauf geachtet werden, dass nicht durch das Schliessen des Wägeglasses, dessen Schliff ganz schwach einzufetten sich als zweckmäßig erwies, ein Überdruck in demselben erzeugt wurde und dass ferner die Wägung erst erfolgte, nachdem die durch das Anfassen des Wägeglasses (mit Stoffhandschuhen) beschädigte Wasserhaut, sich zurückgebildet hatte. Da hierdurch Fehlerquellen gegeben sein konnten, wurde bei den Versuchen 5—10 der Tabelle 3 ohne Wägeglas gewogen. Der aus dem Exsiccator genommene Porzellantiegel erreichte, wie besondere Versuche zeigten, konstantes Gewicht erst, nachdem er 10 bis 12 Minuten in der Waage gestanden hatte. Die ohne Wägeglas vorgenommenen Wägungen wurden daher immer erst ausgeführt, nachdem der Tiegel 11—12 Minuten in der Waage gestanden hatte. Während dieser Zeit nahm das geschmolzene Natriumsulfat keine merkliche Menge Wasserdampf aus der Luft auf.

Bei den Versuchen 1—4 der Tabelle 3 beträgt der aus der Summe der Fehlerquadrate berechnete wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels:  $\pm 0,00005 g = 0,006\%$ . Die Abweichung des gefundenen Mittelwertes von dem tatsächlichen Gehalt der Lösung betrug  $0,00002 g = 0,003\%$ , lag also innerhalb des berechneten wahrscheinlichen Fehlers. Der durchschnittliche Fehler der einzelnen Bestimmungen betrug  $0,0010 g = 0,013\%$ .

Bei den Versuchen 5—10 der Tabelle 3 beträgt der wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels gleichfalls:  $\pm 0,006\%$ . Die Abweichung des gefundenen Mittelwerts vom tatsächlichen Gehalt betrug  $0,00007 g = 0,008\%$ , lag also gleichfalls in der Nähe des berechneten wahrscheinlichen Fehlers. Der durchschnittliche Fehler der einzelnen Bestimmungen betrug  $0,020\%$ .

In einer analogen Versuchsreihe, in der die Wägungen nach 1stündigem Glühen bei  $600^\circ$  erfolgten, betrug die Abweichung des arithmetischen Mittels aus vier Versuchen vom Sollwert:  $0,00028 g = 0,035\%$ , während der aus der Summe der Fehlerquadrate berechnete wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels  $\pm 0,00011 g = 0,014\%$  beträgt. Der gefundene Wert lag also in diesem Fall deutlich ausserhalb der Fehlergrenze zu hoch, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der in Abschnitt 2 angeführten Glühversuche, aus denen hervorgeht, dass das Erhitzen auf  $600^\circ$  zur vollkommenen Entwässerung des Natriumsulfats noch nicht genügt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dass Natriumsulfat beim Schmelzen noch Spuren Wasser verliert, ist bereits von Th. W. Richards und Ch. R. Hoover [Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 108 (1915); vergl. auch diese Ztschrft. **55**, 134 (1916)] beobachtet worden. Die Versuche dieser Autoren (die die Bestimmung des Atomgewichts des Schwefels zum Ziel hatten) wurden jedoch unter besonderen Versuchsbedingungen ausgeführt, während die oben mitgeteilten Resultate für das Arbeiten unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen des analytischen Arbeitens Geltung haben.

## 4. Bestimmung des Kaliumsulfats aus wässriger Lösung.

Bei der Bestimmung des Kaliumsulfats ist ausser auf die richtige Einhaltung der Glühtemperatur, wofür sich (nach den Ergebnissen der Versuche von Tabelle 2) 600—700° als am zweckmäßigsten erwiesen, auf die Vermeidung von Verlusten durch Dekrepitieren zu achten. Es wurde versucht, durch Arbeiten nach folgenden drei Methoden diese Verluste zu verhindern:

1. Bedecken des Tiegels mit einem Porzellandeckel,
2. Bedecken des Tiegels mit einem Deckel aus Filtrierpapier in Anlehnung an eine von A. A. Noyes<sup>1)</sup> angegebene Vorschrift,
3. Eindampfen aus mit überschüssiger Schwefelsäure versetzter Lösung.

Dass nach der ersten Methode Substanzverluste durch Dekrepitieren nicht sicher auszuschliessen sind, geht schon aus den im zweiten Abschnitt mitgeteilten Versuchen hervor. Es wird bestätigt durch die Versuche der Tabelle 4, deren Einzelwerte zum Teil eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Sollwert, zum Teil jedoch erhebliche Abweichungen aufzeigen, die erkennen lassen, dass auch hier in einzelnen Versuchen Substanzverluste von über 1 mg infolge des Dekrepitierens erfolgt sind. Bei den Versuchen der Tabelle 4 war die Lösung in der Seite 325 angegebenen Weise eingedampft und darauf war bei 600—700° bis zum konstanten Gewicht geglüht worden.

Tabelle 4.

| I            | II                            | III                                  | IV  | V                                | VI      |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------------|---------|
| Vers.<br>Nr. | Lösungs-<br>menge<br><i>g</i> | Gefundener<br>Salzgehalt<br><i>g</i> | Gefundener Salz-<br>gehalt, auf 10 <i>g</i><br>Lösung bezogen<br><i>g</i> | Fehler der Einzel-<br>bestimmung |         |
|              |                               |                                      |   | in <i>g</i>                      | in %    |
| 1            | 10,5377                       | 0,62011                              | 0,58847   | + 0,00102                        | + 0,173 |
| 2            | 10,4145                       | 0,61401                              | 0,58957   | — 0,00008                        | — 0,013 |
| 3            | 10,4057                       | 0,61233                              | 0,58836   | + 0,00113                        | + 0,192 |
| 4            | 10,0763                       | 0,59384                              | 0,58934   | + 0,00015                        | + 0,025 |
| 5            | 10,2103                       | 0,60136                              | 0,58896   | + 0,00053                        | + 0,090 |
| 6            | 10,1453                       | 0,59831                              | 0,58976   | — 0,00027                        | — 0,046 |

Arithmetisches Mittel aus den Werten in Spalte IV . . . 0,58908 *g*

Tatsächlicher Gehalt von 10 *g* Lösung . . . . . 0,58949 *g*

Fehler des Mittelwerts . . . . . + 0,00041 *g*

Nach der zweiten Methode wurde so verfahren, dass vor dem Eindampfen eine passend geschnittene runde Scheibe aus Filtrierpapier so

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. **36**, 68 (1901).

in den Tiegel hineingebracht wurde, dass sie wenige *mm* unterhalb des Tiegelrandes von der konisch sich verjüngenden Tiegelwand den Tiegel dicht abschliessend getragen wurde. Dann wurde der Tiegel noch mit einer zweiten Filtrierpapierscheibe bedeckt, die ringsum etwa 1,5 *cm* überstand. Der überstehende Teil wurde mit radialen Einschnitten versehen, nach unten umgebogen und durch Anfeuchten mit destilliertem Wasser und Andrücken an der Aussenwand des Tiegels festgeklebt. Die Verdampfung des Wassers erfolgte durch das Filtrierpapier hindurch etwas langsamer als sonst, war aber bei 60—80° im elektrischen Ofen in 3—4 Stunden beendet. Zur Vorsicht wurde stets noch eine Stunde auf der angegebenen Temperatur belassen und dann die Temperatur allmählich im Verlauf einer weiteren Stunde auf 300° gesteigert. Die letztere Temperatur wurde dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde konstant gehalten. Nach darauf erfolgter Abkühlung wurde das nur leicht gebräunte und noch gut zusammenhängende Filtrierpapier über schwarzem Glanzpapier abgenommen und in einem besonderen Tiegel verascht. War der Veraschrückstand von wägbarem Betrag, so wurde sein Gewicht zu dem der Hauptsubstanz hinzugezählt. Der Tiegel mit dem Kaliumsulfat wurde nun langsam erhitzt, sodass nach ungefähr 1 $\frac{1}{2}$  Stunden die Temperatur von 600—700° erreicht war. Bei dieser Temperatur wurde der Tiegel noch 1 Stunde belassen, dann gewogen. Prüfung auf Gewichtskonstanz erfolgte durch erneutes  $\frac{3}{4}$ —1stündiges Erhitzen auf 600—700°.

Tabelle 5.

| I            | II                | III                      | IV   | V                                | VI     |
|--------------|-------------------|--------------------------|--|----------------------------------|--------|
| Vers.<br>Nr. | Lösungs-<br>menge | Gefundener<br>Salzgehalt | Gefundener Salz-<br>gehalt, auf 10 g<br>Lösung bezogen | Fehler der Einzel-<br>bestimmung |        |
|              | <i>g</i>          | <i>g</i>                 | <i>g</i>   | in <i>g</i>                      | in %   |
| 1            | 10,5432           | 0,62107                  | 0,58907  | +0,00042                         | +0,071 |
| 2            | 10,6856           | 0,62973                  | 0,58931  | +0,00018                         | +0,031 |
| 3            | 10,4508           | 0,61618                  | 0,58960  | —0,00011                         | —0,019 |
| 4            | 9,9658            | 0,48775                  | 0,58977  | —0,00028                         | —0,048 |

Arithmetisches Mittel aus den Werten in Spalte IV 0,58944 *g*

Tatsächlicher Gehalt in 10 *g* Lösung . . . . . 0,58949 *g*

Fehler des Mittelwerts. . . . . + 0,00005 *g*

Diese Methode liefert ausgezeichnete Resultate, wie die in Tabelle 5 verzeichneten Versuchsergebnisse beweisen. Für den wahrscheinlichen Fehler des arithmetischen Mittels berechnet sich:  $\pm 0,00010 \text{ g} = 0,017\%$ . Die Abweichung des arithmetischen Mittels vom Sollwert betrug nur  $0,00005 \text{ g} = 0,008\%$ , war also kleiner als der wahrscheinliche Fehler. Der durchschnittliche Fehler der einzelnen Bestimmungen betrug  $0,042\%$ .



Ebenso gute Werte wie nach der eben angegebenen Methode wurden nach der dritten Methode erhalten, d. h. durch Eindampfen aus mit überschüssiger Schwefelsäure versetzter Lösung. Diese Methode besitzt der voraufgehend beschriebenen gegenüber den Vorteil, dass man nicht mit zwei Tiegeln zu arbeiten braucht. Es muss aber das Abrauchen der Schwefelsäure so vorgenommen werden, dass das Salz nicht an der Tiegelfwand in die Höhe kriecht. Nachdem durch allmähliches Erhitzen, schliesslich bis auf 250°, die Schwefelsäure so weit abgeraucht war, dass bei 250° Schwefelsäuredämpfe nicht mehr merklich weggingen, wurde der Tiegel in den elektrischen Ofen gestellt und die Temperatur allmählich weiter gesteigert, wobei wieder Schwefelsäuredämpfe abgegeben wurden. War die Substanz auch in heissem Zustand nicht mehr flüssig, so liess man abkühlen, gab 0,1 g Ammoniumcarbonat hinzu, erhitzte wiederum, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwichen, gab nach dem Erkalten nochmals 0,1 g Ammoniumcarbonat hinzu usw., bis nach mindestens zweimaligem Zusatz von Ammoniumcarbonat keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwichen. Zuletzt wurde die Temperatur auf 600—700° gesteigert und etwa 1 Stunde so belassen. Vor der zur Kontrolle der Gewichtskonstanz vorgenommenen zweiten Wägung wurde nach erneutem Ammoniumcarbonatzusatz noch einmal  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 600—700° erhitzt.

Tabelle 6.

| I            | II                            | III                                  | IV  | V                                | VI      |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------------|---------|
| Vers.<br>Nr. | Lösungs-<br>menge<br><i>g</i> | Gefundener<br>Salzgehalt<br><i>g</i> | Gefundener Salz-<br>gehalt, auf 10 <i>g</i><br>Lösung bezogen<br><i>g</i> | Fehler der Einzel-<br>bestimmung |         |
|              |                               |                                      |   | in <i>g</i>                      | in %    |
| 1            | 10,1276                       | 0,77430                              | 0,76454   | + 0,00005                        | + 0,007 |
| 2            | 10,3245                       | 0,78946                              | 0,76465   | — 0,00006                        | — 0,008 |
| 3            | 10,3466                       | 0,79115                              | 0,76465   | — 0,00006                        | — 0,008 |
| 4            | 9,9110                        | 0,75793                              | 0,76473   | — 0,00014                        | — 0,018 |

Arithmetisches Mittel aus den Werten in Spalte IV. . . 0,76464 *g*

Tatsächlicher Gehalt in 10 *g* Lösung . . . . . 0,76459 *g*

Fehler des Mittelwerts . . . . . — 0,00005 *g*

Wie die in Tabelle 6 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, war der durchschnittliche Fehler der einzelnen Bestimmungen beim Arbeiten nach dieser Methode noch geringer als bei den Versuchen von Tabelle 5 (S. 329). Er betrug nämlich hier nur 0,010%. Für den wahrscheinlichen Fehler des arithmetischen Mittels berechnete sich:  $\pm 0,00003 \text{ g} = 0,004\%$ . Die Abweichung des arithmetischen Mittels vom Sollwert betrug 0,00005 *g*, überschritt also nicht wesentlich den wahrscheinlichen Fehler.

In den angeführten Versuchen wurde stets zu der abgewogenen Menge der neutralen Kaliumsulfatlösung vor dem Eindampfen 1 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzugegeben. Die letztere war darauf geprüft worden, dass sie keinen wägbaren Eindampfrückstand hinterliess. Das verwendete Ammoniumcarbonat hinterliess je *g* einen Glührückstand von 0,00005 *g*, der der angewendeten Menge entsprechend in Rechnung gestellt wurde.

Die zuletzt beschriebene Methode ist ausser zur Bestimmung von Kaliumsulfat — mit der aus dem früher Gesagten sich ergebenden Modifikation (Konstantglühen bei 900°) — auch zur Bestimmung von Natriumsulfat anwendbar, kommt aber für dieses nur dann in Betracht, wenn das Natriumsulfat von vornherein in einer überschüssigen Schwefelsäure enthaltenden Lösung vorliegt.

## Stickstoffbestimmung im Kalkstickstoff bei Gegenwart von Nitrat.

Von

W. Gittel.

Hauptlaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G. Piesteritz.

[Eingegangen am 27. April 1933.]

Als die Kalkstickstoffindustrie dazu übergang, der Landwirtschaft einen granulierten Kalkstickstoff zu liefern, der 8—10% seines Gesamtstickstoffs in Form von Nitrat enthält, musste eine Methode gefunden werden, welche es gestattet, die Summe des Cyanamid- und Nitrastickstoffs in einfachster Weise so zu bestimmen, dass den Anforderungen der Zuverlässigkeit und des Massenbetriebes genügt wird.

Nach M. Jodlbaur<sup>1)</sup> dienen in diesem Falle zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs Phenolschwefelsäure und Zinkstaub, wodurch das Nitrat zunächst in Nitrophenol übergeführt wird, dessen Nitrogruppe nun durch naszierenden Wasserstoff zu Amid reduziert wird. O. Förster<sup>2)</sup> benutzt an Stelle von Phenol Salicylsäure mit Thiosulfat. Beide Methoden versagten häufig, sind auch für Serienanalysen wenig geeignet. Auch Resorcin für sich, sowie Resorcin mit Thiosulfat führten nach unseren Versuchen nicht zum Ziel. Deshalb wandten wir uns anorganischen Reduktionsmitteln zu, welche nicht, wie die organischen, zu ihrer Oxydation schon Schwefelsäure verbrauchen und teilweise verkohlen, sondern durch reine Entwicklung von Wasserstoff frei von störenden Nebenreaktionen sein mussten. In dieser Hinsicht erwies sich Zinnchlorür als

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **26**, 92 (1887).

<sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **30**, 355 (1891).

am geeignetsten, das wir in salzsaurer Lösung anwendeten. Damit erhielten wir in allen Fällen zuverlässige, sichere Resultate. Die Ausführung der Analyse gestaltet sich nun folgendermaßen:

1 g Perlkalkstickstoff übergiesst man in einem Jenaer Kolben von 750 ccm Inhalt mit 50 ccm einer Zinnlösung, welche 60 g krystallisiertes Zinnchlorür und 200 ccm Salzsäure (D 1,19) im Liter enthält, und lässt 15–20 Minuten stehen, damit das körnige Material von der Zinnlösung vollkommen durchtränkt wird. Hierauf schliesst man nach Zugabe eines Kupferspanes oder von etwas Kupferpulver und 25 ccm Schwefelsäure (D 1,84) 1 Stunde auf. Der Kupferzusatz ist erforderlich, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. Wie bei dem gewöhnlichen Kjeldahlaufschluss ist auf eine gute Heizquelle der grösste Wert zu legen, damit ein vollkommener Aufschluss gewährleistet wird. Um Verspritzen zu vermeiden, wird der Kolben schräg gestellt oder mit einer Glasbirne bedeckt. Nach Beendigung des Aufschlusses kühlt man ab, verdünnt und destilliert aus demselben Kolben mit 80 ccm 50%iger Natronlauge in die Vorlage von 0,5 n- oder 0,25 n-Schwefelsäure, deren Rest gegen Kongorot zurücktitriert wird. Diese Methode erfordert ausser der Zeit des Stehenlassens nicht mehr Zeitaufwand und nicht mehr Beaufsichtigung als der bisherige Aufschluss. Die Zinnlösung ist verschlossen aufzubewahren, damit sie ihre volle Reduktionswirkung behält.

Die beschriebene Methode haben wir an mehreren hundert Kalkstickstoffmustern ausprobiert und stets gute Resultate erhalten.

Die Nachprüfung geschah mit Gemischen, welche aus Kalkstickstoff, Harnstoff und Calciumnitrat bestanden.

Und zwar wurden angewendet:

|                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 0,2321 g N in Form von Cyanamid | 0,2321 g N in Form von Cyanamid |
| 0,0267 „ „ „ „ „ Nitrat         | 0,0178 „ „ „ „ „ Nitrat         |
| 0,0234 „ „ „ „ „ Harnstoff      | 0,0234 „ „ „ „ „ Harnstoff      |
| 0,2822 g Ges.-N                 | 0,2733 g Ges.-N                 |

Es wurden gefunden:

|        |        |        |        |        |             |
|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| 0,2821 | 0,2824 | 0,2820 | 0,2734 | 0,2730 | 0,2730 g N. |
|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|

## Ein drehbarer Bürettenhalter aus Holz als Titriergestell.

Von

Dr. Heinrich Härdtl.

Mitteilung aus dem Institut für Anatomie und Physiologie an der landwirtschaftlichen Hochschulabteilung in Prag, Tetschen-Liebwerd.

[Eingegangen am 15. März 1933.]

Im folgenden möchte ich einen, besonders für Lebensmittel- und Wasseruntersuchungsstationen sehr zweckmäßigen Laboratoriumsgegenstand beschreiben, welcher mir bisher in dieser Ausführung nicht bekannt

wurde und auch in den verschiedenen Apparatepreislisten nicht angeführt erschien. Es handelt sich um einen drehbaren Bürettenhalter, welcher als Titriergestell verwendet wird. Infolge seiner Einfachheit und wegen des anderen Materials unterscheidet er sich wesentlich von den bisher zu gleichem Zweck gebrauchten metallenen Bürettenhaltern und Eisenstativen. Ebenso ist meines Wissens die Art der Verwendung der drehbaren Doppelscheibe als Bürettenhalter nicht beschrieben und angewendet worden.

Wie die Abb. 21 zeigt, ist das Wesentliche an dem Titriergestell die in ihren Teilen fest miteinander verbundene Doppelscheibe aus Holz, welche in bestimmter Höhe gehalten werden kann und die Büretten trägt. Die Befestigung der Büretten kann auf zweierlei Weise geschehen: An den miteinander fest verbundenen Scheiben werden jeweils genau übereinander Ringschrauben eingelassen, durch welche die Büretten gesteckt werden. Die Ösen der Schrauben sind gegebenenfalls mit Bindfaden umwickelt, wodurch die Büretten fest sitzen und, wenn nötig, ihre Einstellung in die lotrechte Lage etwas reguliert werden kann. Man schneidet sich von einem Gasschlauch einen kleinen Ring und zieht ihn über die Bürette, sodass ein Durchrutschen der Bürette unmöglich wird. Dieser Gummiring ist unvermeidlich bei der anderen Art der Bürettenbefestigung, bei welcher die Büretten durch passende Löcher am Rande der Doppelscheibe hindurchgehen (vergl. Abb. 21). Letztere

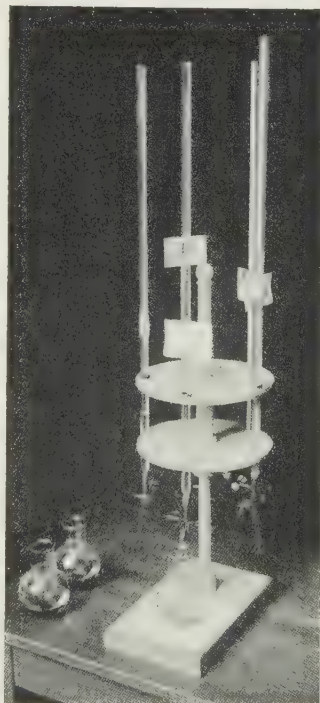


Abb. 21.

Art erscheint infolge der leichteren Beweglichkeit der Büretten beim Ablesen vorteilhafter. Auch ist diese Art anzuempfehlen, weil hierdurch die Verwendung von Metall unterbleiben kann. Die Ablesung ist keinesfalls gestört, und es ist meist Zufall, wenn der Endpunkt der Titration in den bedeckten Teil fällt. Die Bohrung kann so genau ausgeführt werden, dass die kleine Neigung der Bürette praktisch nicht in Frage kommt. Ausserdem empfiehlt es sich auch aus diesem Grund, den Abstand zwischen den beiden Scheiben nicht zu gering zu wählen. Die mit dem Gummiring versehenen Büretten werden ohne Quetschhahn von oben durch beide Scheiben gesteckt und ruhen auf dem



Kautschukring. Dann versieht man sie mit Quetschhähnen und füllt sie nun.

Das Herausnehmen der Büretten kommt bei regem Laboratoriumsbetrieb nur selten in Frage, sodass die Büretten einfach mit einem Quetschhahn abgeklemmt werden können. Ich habe es bei dieser Art des Herausnehmens gelassen, da andere Arten der Befestigung kleine Metallklammern erforderten. Eine andere Art, nämlich auf jeder der beiden fest miteinander verbundenen Scheiben jeweils darüber eine schmale, jedoch bewegliche Scheibe laufen zu lassen und durch die nach aussen offenen Einschnitte die Bürette hindurchzustecken, wurde wegen Verteuerung des Gegenstandes unterlassen. Erwähnt sei nur, dass die beiden Einschnitte tangential gemacht werden und bei gegenseitigem Verschieben die Bürette festgeklemmt wird. Diese Einrichtung würde, im Gegensatz zu der abgebildeten, die Benutzung des Stativs auch für Glashahnbüretten ermöglichen.

Die Doppelscheibe (vergl. Abb. 21, S. 333) ruht auf einem Ring mit einer Stellschraube, welche am inneren Rand oberseits mit einem kleinen Wulst versehen ist. Dieser hat den Zweck, die Doppelscheibe mit den Büretten leicht drehbar zu halten. Mit der Stellschraube stellt man sich die jeweils günstige Höhe beim Titrieren ein.

Die Stange ist ebenso wie alle übrigen Teile der Vorrichtung aus Holz. Dadurch wird der Übelstand der üblichen Metallstative vermieden, dass sie (wenigstens wenn man mit n-Säuren arbeitet) verrosten, auch wenn man sie schwach einfettet. Die Holzstative und -klammern, wie sie R. Fresenius<sup>1)</sup> bereits angab, konnte ich trotz ihrer Einfachheit nirgends hier in Gebrauch finden.

Die Standplatte besteht aus einer stärkeren Platte harten Holzes, um das Gewicht zu vermehren, sowie auch das Werfen des Holzes möglichst zu vermeiden. In diese Platte lässt man eine weisse Glas- oder glasierte Porzellanplatte ein und bringt dann zweckmäßig eine kleine Kerbe in dem Rahmen zum leichten Herausnehmen der Platte an. Die Verwendung einer weissen Glasplatte hat auch bei grösserer Dicke den Vorteil, das Gewicht der Standplatte nicht unwesentlich zu vermehren. Hier gab ich der weissen Glasplatte quadratische Form. Jedenfalls ist auf eine genügende Länge zu achten, damit man auch bei bereits grossen Mengen der zu titrierenden Flüssigkeit diese insgesamt — mit der weissen Platte als Untergrund — beobachten kann. Notwendig dabei ist, die Einteilung so zu treffen, dass die Bürette nicht oberhalb der Mitte dieser Glasplatte hängt, sondern so, dass der grössere Teil derselben vom Analytiker entfernt ist.

---

<sup>1)</sup> Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I, 40 (1875).

Nachdem mehrere Muster dieses Gegenstandes hergestellt<sup>1)</sup> und bei den laufenden Untersuchungen die verschiedenen Vorteile erkannt waren, möchte ich als das handlichste und zweckentsprechendste Format (vergl. Abb. 21, S. 333) folgendes angeben: Grösse der Bodenplatte  $17 \times 27 \times 3,5 \text{ cm}$ . Der eine Teil ist mit einer weissen Glasplatte bedeckt, in dem anderen ist die Stange mit einer Höhe von  $50 \text{ cm}$  und  $2 \text{ cm}$  Dicke eingelassen, bezw. eingeschraubt. Die beiden fest miteinander verbundenen Holz-scheiben haben einen Radius von  $11 \text{ cm}$  und einen inneren Abstand von  $10 \text{ cm}$ . Jede Scheibe ist  $0,8\text{--}1 \text{ cm}$  stark und aus Sperrholz. Der Abstand der Löcher für die Büretten vom Aussenrand beträgt  $0,4 \text{ cm}$ . Diese Doppelscheibe ist möglichst leicht im Gewicht zu halten.

Die Vorteile dieses Bürettenhalters und Titriergestelles sind: Bei gewissen Analysen, besonders Wasseruntersuchungen, hat man alle Maßflüssigkeiten rasch zur Hand und braucht beim Titrieren nicht mit dem Kolben den Platz zu wechseln, arbeitet dauernd unter gleichen Lichtverhältnissen, alles ist aus Holz, sodass das Unangenehme der rostigen Stative, bezw. des Lackierens der Eisenteile entfällt. Die Holz-teile werden in der gleichen Weise wie die Laboratoriumstischplatten behandelt. Der Herstellungspreis ist gegenüber den metallenen Gegenständen weitgehend herabgesetzt.

Die Firma Adolf Windrich in Tetschen-Altstadt hat die Anfertigung derartiger Gegenstände übernommen und liefert sie zum Preis von 55 Kč je Stück (vergl. Abb. 21, S. 333). Der Musterschutz ist angemeldet.

## Über die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion.

Von

I. M. Korenman.

[Eingegangen am 18. April 1933.]

Die Literaturangaben über die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion widersprechen einander sehr; V. Jakschar<sup>2)</sup> weist z. B. darauf hin, dass in Acetonlösungen  $1:10\,000\,000$  in 24 Stunden eine positive Reaktion zustande kommen kann, nach L. Lorber<sup>3)</sup> aber ist die Empfindlichkeit der Reaktion nur  $1:200\,000$ . Dasselbe gilt auch von den Angaben über Äthylalkohol: Nach L. Rosenthaler<sup>4)</sup> beträgt die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Alkohol  $1:1000$ , nach Jakschar

<sup>1)</sup> Vom Institutslaboranten Friedrich Dinnebier.

<sup>2)</sup> Siehe H. Behrens und P. D. Kley, Organische mikrochemische Analyse, S. 85 (1922).

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschrft. **181**, 375 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 2674 (1927).

<sup>4)</sup> Der Nachweis organischer Verbindungen S. 72 (1923).

nur 7:1000. Dabei werden die Bedingungen (im Sinne der Reagenzienkonzentration), unter denen die Probe ausgeführt wurde, nicht genannt und es wird nicht erwähnt, was als Anzeichen positiver Reaktion galt: die Bildung der Trübung oder die Wahrnehmung des Geruchs. Andererseits berechtigt die Arbeit von J. van der Lee<sup>1)</sup> zur Annahme, dass die Konzentration der Alkalilösung die Empfindlichkeit dieser Probe beeinflussen kann. Über den Einfluss der Konzentration der Jod- und Alkalilösungen sowie über den Einfluss der Temperatur habe ich im Schrifttum keinerlei Angaben gefunden. Es werden zwar in verschiedenen Anleitungen für die Ausführung der Jodoformreaktion verschiedene Konzentrationen der Jodlösung empfohlen. So verwenden F. Emich<sup>2)</sup> und A. Mayrhofer<sup>3)</sup> 10%ige Jodlösung in Jodkaliumlösung (d. h. 0,8 n-Lösung), A. W. Stepanow<sup>4)</sup> 5%ige Lösung, d. h. annähernd 0,4 n-Lösung, nach W. Autenrieth<sup>5)</sup> kann in die Probe sogar ein Kryställchen von metallischem Jod hineingebracht werden. Es war daher von Interesse, die Beeinflussung und die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Aceton, Äthylalkohol u. a. durch die Konzentration von Alkali- und Jodlösungen sowie durch die Temperatur zu untersuchen. Um unter identischen Bedingungen zu arbeiten, führte ich alle Proben folgendermaßen aus: zu 1 *ccm* der Lösung von Aceton (Äthylalkohol, Acetaldehyd oder Milchsäure) gab ich je 1 *ccm* Jod- und KOH-Lösung, deren Konzentration bekannt war. Wenn ich die Reaktion unter Erhitzung ausführte, so kamen die Proberröhrchen, nachdem alle Lösungen vermischt worden waren, für 10 Minuten in ein Wasserbad, dessen Temperatur die ganze Zeit hindurch beobachtet und reguliert wurde. Nach 10 Minuten wurden die Reagensgläser mit einem kalten Wasserstrahl abgekühlt. 10 Minuten nach der Vermischung der Lösungen oder einige Minuten nach der Herausnahme aus dem Wasserbad beobachtete ich die Bildung eines Jodoform-Niederschlags oder einer -Trübung. Das Auftreten des Jodoformgeruchs wurde als subjektive Empfindung nicht berücksichtigt. Es ist vorteilhaft, schwache Trübungen auf einem schwarzen Hintergrund zu beobachten und mit einem Blindversuch zu vergleichen.

Ich verwendete 0,01 n-, 0,05 n-, 0,1 n-, 0,5 n- und n-Jodlösungen und 0,5 n-, n-, 3 n-, 5 n-, 7 n- und 9 n-KOH-Lösungen. Die Ergebnisse der Empfindlichkeitsbestimmung sind zur Raumersparnis tabellarisch zusammengestellt.

1) Chem. Weekbl. **23**, 444 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 2989 (1926).

2) Lehrbuch der Mikrochemie [russ.] S. 217 (1932).

3) Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte S. 79 (1928).

4) Gerichtliche Chemie [russ.] S. 96 (1929).

5) Die Auffindung der Gifte S. 73 (1923).

Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Aceton von der Konzentration der Jod- und KOH-Lösung.

| Konzentration<br>der KOH-<br>Lösungen | Konzentration der Jodlösungen |              |              |              |              |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                       | 0,01 n                        | 0,05 n       | 0,1 n        | 0,5 n        | n            |
| 0,5 n                                 | 1: 50 000                     | 1: 55 000    | 1: 60 000    | —            | —            |
| n                                     | 1: 65 000                     | 1: 100 000   | 1: 120 000   | 1: 60 000    | —            |
| 3 n                                   | 1: 500 000                    | 1: 600 000   | 1: 750 000   | 1: 400 000   | 1: 120 000   |
| 5 n                                   | 1: 1 100 000                  | 1: 1 600 000 | 1: 1 800 000 | 1: 800 000   | 1: 600 000   |
| 7 n                                   | 1: 1 800 000                  | 1: 2 000 000 | 1: 2 600 000 | 1: 2 100 000 | 1: 1 500 000 |
| 9 n                                   | 1: 2 000 000                  | 1: 2 400 000 | 1: 2 800 000 | 1: 2 400 000 | 1: 2 100 000 |

Diese Ergebnisse werden in Abb. 22 dargestellt.

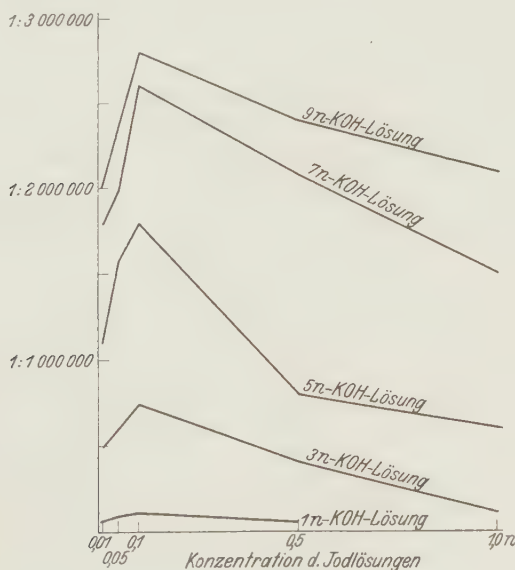


Abb. 22.

Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Aceton.

Die erhaltenen Werte sprechen für einen erheblichen Einfluss der Jod- und Alkalilösung auf die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Aceton. Mit der Steigerung der Konzentration der Alkalilösung nimmt die Empfindlichkeit zu. Unabhängig von der Konzentration des zur Anwendung kommenden Alkalis steigt die Empfindlichkeit beim Übergang von 0,01 n- zu 0,1 n-Jodlösung und nimmt wieder ab bei Verwendung von 0,5 n- oder n-Jodlösungen, d. h. die optimale Jodkonzentration ist dessen 0,1 n-Lösung. Dieselben Resultate zeigen, dass die Verwendung von 0,1 n-Jod- und 9 n-KOH-Lösungen raschen Nachweis



von Aceton selbst in sehr verdünnten Lösungen ermöglicht. Die Verlängerung der Versuchsdauer steigert die Empfindlichkeit nicht. Die Angaben über die Möglichkeit, Aceton selbst in Lösungen 1:10000000 mit der Jodoformreaktion nachzuweisen, sind wohl nicht auf die Bildung einer Trübung von  $\text{CHJ}_3$  zu beziehen, sondern auf das Auftreten des intensiven Geruchs. Es sei hier erwähnt, dass nach M. Berthelot<sup>1)</sup> der Geruch von Jodoform so intensiv ist, dass man noch 0,01 Billionstel Gramm wahrnehmen kann.

Die Jodoformreaktion auf Aceton führte ich bei 10 Minuten langer Erhitzung im Wasserbad bei einer Temperatur von 50° aus. Es hat sich herausgestellt, dass bei Verwendung von 0,5- bis n-Alkalilösung die Empfindlichkeit der Reaktion im Vergleich zu den entsprechenden, in der Kälte gewonnenen Werten gesteigert werden kann. Erreicht die Empfindlichkeit in der Kälte bei Verwendung von n-KOH-Lösung das Maximum 1:120000, so wird durch Erhitzung die Empfindlichkeit bis 1:500000 gesteigert. Bei stärkeren Alkalilösungen fiel eine jähe Abnahme der Empfindlichkeit beim Erhitzen auf (in der Kälte bei 9 n-KOH-Lösung 1:280000, beim Erhitzen nur 1:150000).

Ein etwas anderes Bild beobachteten wir bei der Untersuchung der Jodoformreaktion auf Alkohol.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Alkohol von der Temperatur sowie der Konzentration der Jod- und Alkalilösungen.

(Die Zahl über dem Strich entspricht der Empfindlichkeit in der Kälte, die unter dem Strich der bei 50°.)

| Konzentration<br>der KOH-<br>Lösungen | Konzentration der Jodlösungen |          |          |        |        |
|---------------------------------------|-------------------------------|----------|----------|--------|--------|
|                                       | 0,01 n                        | 0,05 n   | 0,1 n    | 0,5 n  | n      |
| 0,5 n                                 | 1:35                          | 1:75     | 1:80     | —      | —      |
|                                       | 1:100                         | 1:600    | 1:700    | —      | —      |
| n                                     | 1:90                          | 1:120    | 1:200    | 1:50   | —      |
|                                       | 1:200                         | 1:10 000 | 1:23 000 | 1:5000 | —      |
| 3 n                                   | 1:120                         | 1:500    | 1:900    | 1:400  | 1:35   |
|                                       | 1:1000                        | 1:6000   | 1:20 000 | 1:4000 | 1:500  |
| 5 n                                   | 1:200                         | 1:800    | 1:1000   | 1:400  | 1:80   |
|                                       | 1:1600                        | 1:5000   | 1:10 000 | 1:3000 | 1:2500 |
| 7 n                                   | 1:280                         | 1:650    | 1:700    | 1:380  | 1:110  |
|                                       | 1:350                         | 1:800    | 1:1000   | 1:2000 | 1:1700 |
| 9 n                                   | 1:250                         | 1:450    | 1:600    | 1:350  | 1:90   |
|                                       | 1:200                         | 1:750    | 1:900    | 1:1000 | 1:1500 |

<sup>1)</sup> Compt. rend. 138, 1249 (1904); s. F. Emich, a. a. O.

Diese Ergebnisse werden in Abb. 23 und 24 dargestellt.

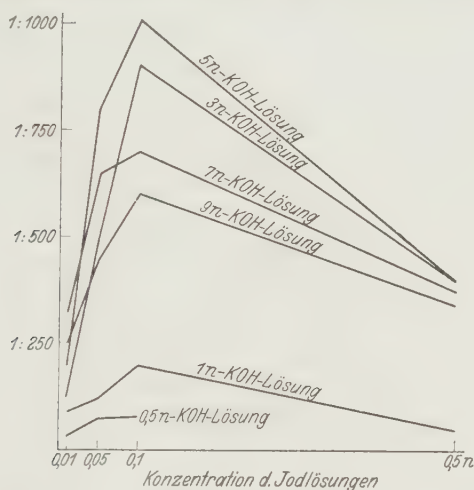


Abb. 23.

Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Äthylalkohol in der Kälte.

Hier übt ausser der Jod- und Alkalikonzentration auch noch die Temperatur auf die Steigerung der Empfindlichkeit einen nicht un-

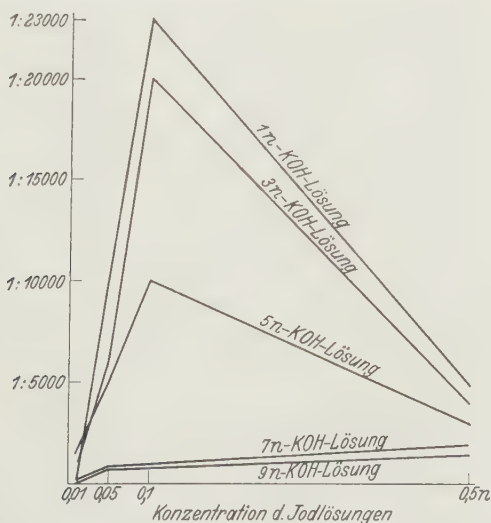


Abb. 24.

Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Äthylalkohol bei 50° C.

bedeutenden Einfluss aus. Bei Zimmertemperatur nimmt die Empfindlichkeit beim Übergang von 0,5 n- zu 5 n-KOH-Lösung zu und sinkt bei

Verwendung von konzentrierterer Alkalilösung. Was die Wirkung der Konzentration der Jodlösungen anlangt, so sei hier darauf hingewiesen, dass die 0,1 n-Lösung als die optimale anzusprechen ist. Die hier reproduzierten Kurven stellen die Zunahme der Empfindlichkeit beim Übergang von 0,01 n- zu 0,1 n-Jodlösung und deren Abnahme bei Verwendung von konzentrierteren Jodlösungen dar. 10 Minuten langes Erhitzen auf 50° ergibt ein anderes Bild. Hier liegt das Optimum der Alkalikonzentration bei n-Kalilauge das der Jodkonzentration bei 0,1 n. Mithin gelingt es bei Verwendung von 0,1 n-Jodlösung und n-Kalilauge unter Erhitzen, Alkohol sogar in der Verdünnung 1:23000 nachzuweisen, d. h. das Studium der Bedingungen der Reaktionsführung lieferte die Möglichkeit, die Empfindlichkeit der Jodoformprobe auf Äthylalkohol in beträchtlicher Weise (im Vergleich zu den Angaben im Schrifttum, s. oben) zu steigern.

Entsprechende Bestimmungen der Reaktionsempfindlichkeit sind von mir auch für Acetaldehyd ausgeführt worden.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Acetaldehyd von der Temperatur und der Konzentration der Jod- und Alkalilösungen.

(Die Zahl über dem Strich gibt die Empfindlichkeit in der Kälte an, die unter dem Strich die Empfindlichkeit bei 50°.)

| Konzentration<br>der KOH-<br>Lösungen | Konzentration der Jodlösungen |             |           |          |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------|-----------|----------|
|                                       | 0,01 n                        | 0,05 n      | 0,1 n     | 0,5 n    |
| 0,5 n                                 | 1:10 000                      | 1:14 000    | 1:22 000  | —        |
|                                       | 1:60 000                      | 1:130 000   | 1:120 000 | —        |
| n                                     | 1:12 000                      | 1:16 000    | 1:30 000  | 1:300    |
|                                       | 1:125 000                     | 1:150 000   | 1:140 000 | 1:35 000 |
| 3 n                                   | 1:25 000                      | 1:40 000    | 1:60 000  | 1:3000   |
|                                       | 1:50 000                      | 1:75 000    | 1:40 000  | 1:10 000 |
| 5 n                                   | 1:30 000                      | 1:175 000   | 1:120 000 | 1:8000   |
|                                       | 1:23 000                      | 1:18 000    | 1:15 000  | 1:5000   |
| 7 n                                   | 1:70 000                      | 1:200 000   | 1:130 000 | 1:15 000 |
|                                       | 1:15 000                      | 1:10 000    | 1:8000    | 1:2500   |
| 9 n                                   | 1:100 000                     | 1:3 500 000 | 1:200 000 | 1:25 000 |
|                                       | 1:3000                        | 1:600       | 1:100     | —        |

Aus dem Obigen erhellt, dass bei dem Verlauf der Reaktion in der Kälte die Empfindlichkeit mit der Steigerung der Konzentration der KOH-Lösungen steigt. Bei schwachen KOH-Lösungen (0,5—1 n) liegt die optimale Konzentration bei 0,1 n-Jodlösung, bei stärkeren Alkali-

lösungen bei 0,05 n-Jodlösung. Bei optimalen Bedingungen lassen sich 0,285 γ Acetaldehyd in 1 *ccm*-Lösung, d. h. in Verdünnung 1:3 500 000 nachweisen. Beim Erhitzen liegt das Optimum der Bedingungen bei 0,05 n-Jod- und n-KOH-Lösung, die Empfindlichkeit erreicht den Wert 1:150 000. Es ist somit die Reaktion auf Acetaldehyd unter Erhitzen unzweckmäßig.

Ferner ist von mir die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion in bezug auf die Milchsäure unter denselben Bedingungen ermittelt worden.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Milchsäure von der Temperatur und der Konzentration der Jod- und Alkalilösungen.

(Die Zahl über dem Strich zeigt die Empfindlichkeit in der Kälte, die unter dem Strich die Empfindlichkeit bei 50°.)

| Konzentration<br>der KOH-<br>Lösungen | Konzentration der Jodlösungen |        |          |        |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------|----------|--------|
|                                       | 0,01 n                        | 0,05 n | 0,1 n    | 0,5 n  |
| 0,5 n                                 | 1:80                          | 1:200  | 1:350    | —      |
|                                       | 1:800                         | 1:2000 | 1:2500   |        |
| n                                     | 1:100                         | 1:300  | 1:400    | 1:300  |
|                                       | 1:15 000                      | 1:3500 | 1:4000   | 1:3000 |
| 3 n                                   | 1:600                         | 1:2500 | 1:3000   | 1:2500 |
|                                       | 1:1800                        | 1:2500 | 1:3500   | 1:2800 |
| 5 n                                   | 1:1300                        | 1:3500 | 1:5000   | 1:3000 |
|                                       | 1:600                         | 1:2000 | 1:3000   | 1:2500 |
| 7 n                                   | 1:3000                        | 1:6000 | 1:7000   | 1:5000 |
|                                       | 1:600                         | 1:1800 | 1:2500   | 1:2000 |
| 9 n                                   | 1:3500                        | 1:7500 | 1:12 000 | 1:7000 |
|                                       | 1:400                         | 1:1500 | 1:2000   | 1:2000 |

Das Optimum für die Milchsäure ist 0,1 n-Jod- und 9 n-KOH-Lösung in der Kälte.

Die Ergebnisse für Milchsäure bei 50° werden in Abb. 25 (S. 342) dargestellt.

Ich habe bemerkt, dass bei hohen Alkalikonzentrationen die Reaktion beim Erwärmen erst unter  $\text{CHJ}_3$ -Bildung verläuft, weiteres Erwärmen aber das Verschwinden des Niederschlags zur Folge hat. Dies lässt sich durch die Reaktion zwischen Jodoform und Alkali erklären:



Ausserdem gibt es auch sekundäre Reaktionen, die bei hoher Konzentration der Base, insbesondere aber bei der Steigerung der Jod-



konzentration nicht zur Bildung von Jodoform führen. Von diesen Reaktionen erwähne ich hier die wahrscheinlichste, z. B. Jodüberschuss kann Acetaldehyd und Alkohol (und wohl auch Aceton) zu Essigsäure oxydieren<sup>1)</sup>:

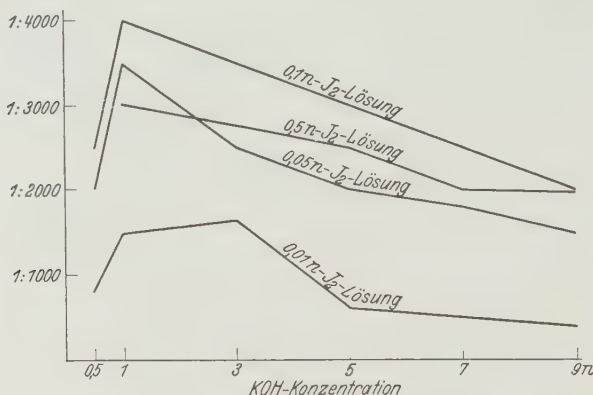
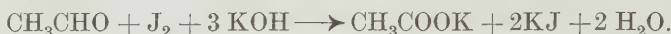


Abb. 25.

Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Milchsäure bei 50° C.

Beim Abschluss des experimentellen Teils der vorliegenden Untersuchung fiel mir die Beeinflussung der Jodoformreaktion durch Jodkalium auf. Es hat sich herausgestellt, dass der in basischem Medium ausgefallene Jodoformniederschlag (oder -trübung) verschwindet (bzw. sich auflöst), wenn KJ zugesetzt wird, und dass die Reaktion in Gegenwart von KJ-Überschuss ihre Empfindlichkeit in bedeutendem Maß einbüsst. Bekanntlich werden wässrige Jodlösungen in Gegenwart von KJ hergestellt. Zur Auflösung von 12,7 g Jod sind wenigstens 16,6 g KJ erforderlich (d. h. J:KJ = 1:1,3), gewöhnlich wird die doppelte KJ-Menge, d. h. J:KJ = 1:2 verwendet [s. H. Bassett<sup>2)</sup>].

Unter den ermittelten obenerwähnten optimalen Bedingungen bestimmte ich die Abhängigkeit der Reaktionsempfindlichkeit von der zur Auflösung des Jods zugesetzten Jodkaliummenge. Von mir wurden Jodlösungen mit folgendem Jodkaliumgehalt bereitet:

1. J:KJ = 1:1,3 (langsame Auflösung von Jod).
2. J:KJ = 1:2 (leichte Auflösung von Jod).
3. J:KJ = 1:3 (sehr rasche Jodauflösung).

<sup>1)</sup> A. Batley, Trans. Faraday Soc. **24**, 438 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 2623 (1928).

<sup>2)</sup> The Theory of Quantitative Analysis and its Practical Application [russ.] S. 237 (1932).

Einfluss des Jodkaliumgehalts in der zur Anwendung kommenden Jodlösung auf die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion bei Zimmertemperatur.

| Stoff        | KOH-Konzentration | Jod-Konzentration | Verhältnis der Jodmenge zu KJ in der zur Anwendung kommenden Jodlösung |             |             |
|--------------|-------------------|-------------------|--|-------------|-------------|
|              |                   |                   | 1:1,3  | 1:2         | 1:3         |
|              |                   |                   | Empfindlichkeit  |             |             |
| Aceton . . . | 9 n               | 0,1 n             | 1:8 000 000  | 1:5 000 000 | 1:3 000 000 |
| Milchsäure . | 9 n               | 0,1 n             | 1: 22 000  | 1: 15 000   | 1: 10 000   |
| Acetaldehyd  | 9 n               | 0,05 n            | 1:3 500 000  | 1:2 500 000 | 1:2 000 000 |

Aus der Tabelle geht hervor, dass durch die Verminderung des KJ-Gehalts in der Jodlösung eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Aceton, Milchsäure und Acetaldehyd gelingt. An Alkohollösungen konnte ich diese Abhängigkeit nicht verfolgen.

### Zusammenfassung.

1. Die dargelegten Versuchsergebnisse sprechen für eine bedeutende Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Jodoformreaktion von der Konzentration der zur Verwendung kommenden Alkali- und Jod- (und KJ-) Lösungen, sowie von der Versuchstemperatur. Ermittelt sind folgende optimale Reaktionsbedingungen:

| Stoff          | Optimale Bedingungen |                   |                                  |                  | Empfindlichkeit                           |
|----------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|------------------|---|
|                | KOH-Konzentration    | Jod-Konzentration | Verhältnis J:KJ in der Jodlösung | Temperatur       |   |
| Aceton . . . . | 9 n                  | 0,1 n             | 1:1,3                            | Zimmer-temperat. | 1:8 000 000,<br>d. h. 0,125 $\gamma$ /ccm |
| Milchsäure .   | 9 n                  | 0,1 n             | 1:1,3                            | „                | 1:22 000,<br>d. h. 0,046 mg/ccm           |
| Acetaldehyd    | 9 n                  | 0,05 n            | 1:1,3                            | „                | 1:3 500 000,<br>d. h. 0,285 $\gamma$ /ccm |
| Äthylalkohol   | n                    | 0,1 n             | 1:1,3                            | 50°              | 1:23 000,<br>d. h. 0,043 mg/ccm           |

Sämtliche ermittelten Werte beziehen sich auf Versuche, die nur 10 Minuten lang dauerten.

Zu jeder Probe wurden gleichgrosse Volumina der zu untersuchenden Lösung sowie der Jod- und Alkalilösungen verwendet.

2. Festgestellt ist, dass die Verwendung von konz. Jodlösungen zur Ausführung der Jodoformreaktion unzweckmäßig ist.

3. Die Ausführung der Reaktion unter Erhitzen ist nur beim Alkoholnachweis vorteilhaft.

Odessa, Ukr. S. S. R., 1933.

## Quantitative Bestimmung der Jodate in Gegenwart von Hypochloriten, Bromaten und Chloraten.

Von

F. K. Rewwa und W. W. Illarionow.

Odessaer Botanischer Garten. Chemisches Laboratorium.

[Eingegangen am 18. April 1933.]

Das einfachste Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Jodaten besteht im Zusetzen von Jodidüberschuss in saurem Medium und im Titrieren des infolge dieser Reaktion ausgeschiedenen Jods. Diese Methode ist jedoch bei Vorhandensein von Hypochloriten und Bromaten nicht anwendbar, da das Jodid durch diese ebenfalls oxydiert wird.

Die auf demselben Grundsatz wie die qualitative Reaktion von M. Dimitroff<sup>1)</sup> beruhende, von uns in zwei Varianten vorgeschlagene Methode stellt ein sehr bequemes Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Jodaten in verdünnten Medien dar, das wenig zeitraubend und durchaus exakt ist, selbst bei Vorhandensein einer im Vergleich mit den Jodaten zehnfachen Menge von Bromaten und Hypochloriten.

Die Einwirkung von Thiosulfat, Sulfit oder Bisulfit auf eine saure, die obenerwähnten Salze enthaltende Lösung führt die Reduktion dieser letzteren herbei, das infolge der Reaktion entstehende Jodid scheidet mit den zurückgebliebenen Oxydationsmitteln reagierend Jod aus, das Stärke blau färbt<sup>2)</sup>. Wird die zu untersuchende Probe mit CS<sub>2</sub> oder mit irgendeinem anderen Lösungsmittel geschüttelt, so kann man das Jod sammeln und dann dessen Menge titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmen.

Nachstehend die Beschreibung beider Varianten.

I. In einen bestimmten Raumteil der zu untersuchenden, vorher angesäuerten, im Verhältnis zum Jodat eine sehr geringe Menge Bromat (die Hypochloritmenge spielt keine Rolle) enthaltenden Lösung gibt man mehrere *ccm* CS<sub>2</sub> und etwas Stärkelösung, gibt dann tropfenweise eine annähernd 0,1 n-Thiosulfatlösung hinzu, schüttelt stark und sammelt das sich ausscheidende Jod in dem Schwefelkohlenstoff.

Das Auftreten der Blaufärbung im wässrigen Medium zeigt, dass die Reduktion des Jodats zu Ende ist und die weitere Reduktion des ausgeschiedenen Jods eingesetzt hat, da die charakteristische Jodstärke-reaktion nur in Gegenwart von Jod-Ionen beobachtet wird.

Die dekantierte Wasserschicht wird mit dem Spülwasser des auf dem Filter gewaschenen Schwefelkohlenstoffs vereinigt. Zu der zusammen-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **62**, 452 (1923).

<sup>2)</sup> Über die Reaktion zwischen Thiosulfat und Jodaten in saurem Medium, siehe bei A. Casolari, Gazz. chim. ital. **37**, II, 609 (1907); durch Chem. Zentrbl. **79**, I, 888 (1908).

gegossenen Lösung gibt man noch 1—2 Tropfen Thiosulfatlösung zwecks Reduzierung des Jodrestes zu Jodid. Das nun in Lösung befindliche Jodid wird durch Nitrose in freien Zustand übergeführt und ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst. Die zusammengegossenen jodhaltigen Schwefelkohlenstoffauszüge werden in eine Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel gebracht: das Jod wird mit 0,01 n-Thiosulfatlösung titriert.

II. Bei Vorhandensein einer grossen Menge von Bromaten ist die erste Variante nicht anwendbar, da sich im Lösungsmittel gleichzeitig mit Jod teilweise auch Brom ansammelt. In diesem Fall muss man Hyposulfit hinzusetzen bis zur restlosen Reduktion sämtlicher halogensauerstoffhaltiger Salze zu Halogenwasserstoffsalzen, nachweisbar durch vollständiges Verschwinden der aufgetretenen blauen Jodstärkefärbung. In der Tat wird sich diese Färbung so lange in der Lösung halten, als geringste Spuren von Oxydationssalzen oder von freiem Jod vorhanden sein werden.

Aus der erhaltenen Lösung von Halogenwasserstoffsalzen lässt sich Jod am leichtesten durch Nitrose ausscheiden und in  $\text{CS}_2$  aufsammeln.

Sämtliche obenerwähnten Manipulationen werden am besten in dem kleinen bei der Methode von R. Fresenius<sup>1)</sup> zur Anwendung kommenden Apparat ausgeführt.

Die Menge des gefundenen Jods wird auf das zu bestimmende Salz umgerechnet.

Das hier angegebene Verfahren ist geprüft worden und wird von uns bereits über ein Jahr bei unseren Arbeiten mit gutem Erfolg verwendet.

## Verwendung der Mercurimetrie für die Silberbestimmung.

Von

**J. V. Dubský und J. Trtílek.**

Chemisches Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn.

[Eingegangen am 26. April 1933].

Wir haben in der letzten Zeit<sup>2)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass für mercurimetrische Titrationsen mit grossem Vorteil Diphenylcarbазid und Diphenylcarbazon als sehr empfindliche Indikatoren verwendet werden können. In schwach saurer Lösung (0,2 n-Salpetersäure) sind dies spezifische Reagenzien für Quecksilber-Ionen (eine Ausnahme bilden Chromate und Molybdate), mit welchen sie bei schwächeren Konzentrationen intensive violettblaue Färbungen, bei stärkeren violettblaue Niederschläge geben.

<sup>1)</sup> F. P. Treadwell, Quantitative Analyse (russ. Ausg.) S. 559 (1918).

<sup>2)</sup> Chem. Obzor 8, 3 (1933).



Auf Grund dieser Eigenschaften des Diphenylcarbazids und des Diphenylcarbazonen haben wir Methoden zur mercurimetrischen Bestimmung der Halogene vorgeschlagen und ausgearbeitet, die man auch bei Gegenwart von Schwermetallsalzen durchführen kann. Ihre Verbindungen mit den Indikatoren, welche rote bis rotviolette Farben haben, sind in 0,2 n-Salpetersäure sehr leicht löslich, sodass ihre Gegenwart bei entsprechendem Ansäuern die Feststellung der Titrationsbeendigung nicht stört.

Besonders bemerkenswert ist die mercurimetrische Bestimmung des Jods, bei der man den Farbumschlag nach Violett auch bei Gegenwart von ausgefallenem Quecksilberjodid beobachten kann<sup>1)</sup>.

Die Empfindlichkeit der Reaktion<sup>2)</sup> ist so beträchtlich, dass es uns bei Einhaltung bestimmter Bedingungen gelungen ist, diese Methode auch bei der Mikromercurimetrie zu verwenden<sup>3)</sup>.

Das spezifische Verhalten und die Empfindlichkeit der angeführten Indikatoren machen es möglich, die Mercurimetrie auch für die indirekte Silberbestimmung in Anwendung zu bringen. Das Arbeitsprinzip beruht darauf, dass man in schwach saurer Lösung (0,2 n-Salpetersäure) das Silber mit einem Überschuss von 0,1 n-Natrium- oder Kaliumchloridlösung (von bekanntem Titer) ausfällt und den Überschuss des Chlorids mit 0,1 n-Mercurinitratlösung unter Verwendung von Diphenylcarbazid oder Diphenylcarbazon als Indikator zurücktitriert.

Der Farbumschlag nach Rotviolett zeigt auch bei Gegenwart von ausgeschiedenem Silberchlorid genau das Ende der Titration an.

Mit steigender Acidität der titrierten Lösung nimmt die Empfindlichkeit des Indikators ab, und deswegen säuern wir die Lösung nur mit 0,2 n-Salpetersäure an und achten darauf, dass zur Herstellung der verwendeten Mercurinitratlösung, mit welcher wir titrieren, das kleinstmögliche Quantum von Salpetersäure zur Hintanhaltung der Hydrolyse verwendet wird (1—3 *ccm* konz. Salpetersäure auf 1000 *ccm* 0,1 n-Lösung).

Handelt es sich um die Silberbestimmung in Stoffen, welche nur in konz. Säure löslich sind, z. B. in Legierungen, so verfahren wir in der Weise, dass wir entweder die Substanz in einer möglichst kleinen Menge konz. Salpetersäure auflösen und die Lösung mit Wasser so verdünnen, dass der Säuregehalt nicht mehr als 0,1 n-Salpetersäure beträgt, oder noch besser, wir dampfen fast bis zur Trockne ein, lösen das entstandene Nitrat in mit 0,2 n-Salpetersäure angesäuertem Wasser, fällen dann mit Natrium- oder Kaliumchlorid und titrieren den Überschuss des Chlorids in der gewohnten Weise.

<sup>1)</sup> Chem. Obzor 8, 41 (1933).

<sup>2)</sup> F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 131, 132 (1931). Vergl. auch diese Ztschrft. 63, 407 (1923).

<sup>3)</sup> Mikrochemie 12, 315 (1933).

Für die Titration ist die Verwendung von Diphenylcarbazon vorteilhafter; es ist zwar teurer als Diphenylcarbazon, gibt aber intensivere Farbumschläge. Wir verwenden eine 2%ige alkoholische Lösung, die rot gefärbt ist. Schon mit wenigen Tropfen 0,2 n-Salpetersäure verschwindet die Färbung.

Die Menge des Indikators wählen wir nach dem Volumen der zu titrierenden Lösung so, dass der Farbumschlag eine ausreichende Intensität besitzt. Gewöhnlich genügen einige Tropfen.

Die beschriebene Titration kann man auch bei Gegenwart von anderen Metallen (ausser Blei und Quecksilber) durchführen. Das Ende der Titration lässt sich gut auch in solchen Fällen feststellen, in denen das Salz des anwesenden Metalls eine Eigenfärbung besitzt (Co, Ni, Cu), wenn wir Lösungen von grösseren Verdünnungen verwenden, damit die Intensität der Farbe des anwesenden Salzes möglichst klein sei. In komplizierten Fällen bedienen wir uns einer Vergleichslösung.

#### Titerstellung der Silbernitratlösung.

10 *ccm* einer ungefähr 0,1 n-Silbernitratlösung wurden mit 2—3 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure angesäuert; das Silber wurde mit 20 *ccm* einer ungefähr 0,1 n-NaCl-Lösung ( $f = 0,912$ ) gefällt. Nach dem Umrühren wurden 5—7 Tropfen einer 2%igen alkoholischen Lösung von Diphenylcarbazon als Indikator hinzugefügt; der Überschuss des Chlorids wurde mit annähernd 0,1 n-Mercurinitratlösung ( $f = 0,914$ ) zurücktitriert.

Die Titration wird bei Zimmertemperatur durchgeführt; der erste überschüssige Tropfen der hinzugefügten Mercurinitratlösung verursacht einen Farbumschlag nach Violett, der bei Gegenwart des weissen Niederschlags des Silberchlorids gut wahrnehmbar ist. Gewöhnlich ballt sich das ausgefallene Silberchlorid schnell zusammen.

Den Faktor der verwendeten Natrium- oder Kaliumchlorid- und Mercurinitratlösung stellen wir nach einer der geläufigen Methoden fest. In dem einfachsten Fall machen wir eine Einwage von reinem Kaliumchlorid und titrieren mit der Mercurinitratlösung, deren Faktor ermittelt werden soll.

Man kann auch den Faktor der Natriumchlorid- und der Mercurinitratlösung auf reines metallisches Silber stellen, wobei es teilweise möglich wird, die etwa bei der folgenden Durchführung der Titration entstehenden Fehler auszuschalten.

Verbraucht: 9,60 *ccm* einer annähernd 0,1 n-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung ( $f = 0,914$ ), entsprechend 8,77 *ccm* 0,1 n-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung; 20 *ccm* einer ungefähr 0,1 n-NaCl-Lösung ( $f = 0,912$ ), entsprechend 18,24 *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung; 10 *ccm* AgNO<sub>3</sub>-Lösung verbrauchten also 9,47 *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung. Der Faktor der Silbernitratlösung ist also 0,947.

Die Kontrolle mit Hilfe der Methode von Fr. Mohr ergab den Wert 0,950.

### Silberbestimmung in einer Legierung.

Die Bedeutung der angeführten Titration erhellt am besten aus einem Beispiel, bei dem es sich um die Silberbestimmung bei Gegenwart von anderen Metallen, besonders wenn ihre Salze Eigenfärbung besitzen, und in Verbindungen, die nur in konzentrierten Säuren löslich sind, handelt.

Zu diesem Zweck wählen wir eine Silber-Kupfer-Legierung. Es ist dies ein Fall, der auch in der Praxis am häufigsten vorkommt.

a) 0,1142 g der genannten Legierung lösten wir in ungefähr 0,5 ccm konz. Salpetersäure, entfernten die entstandenen Stickoxyde durch Erwärmen und verdünnten die Lösung auf ungefähr 60 ccm. Das Silber wurde mit 10 ccm 0,1 n-Natriumchloridlösung ( $f = 0,912$ ) ausgefällt und das überschüssige Natriumchlorid mit 0,1 n-Mercurinitratlösung ( $f = 0,914$ ) zurücktitriert.

Als Indikator wurde eine 2%ige alkoholische Lösung von Diphenylcarbazon (0,5 ccm) verwendet. Titriert wurde in der Kälte bis zur eben entstehenden Violettfärbung.

Der Farbumschlag lässt sich auch dann gut feststellen, wenn die Lösung mit dem ausgefallenen Silberchlorid eine grünliche, von dem anwesenden Kupfer herrührende Farbenschattierung hat.

Verbraucht: 5,89 ccm 0,1 n-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung. Es verbrauchte also das anwesende Silber 3,23 ccm 0,1 n-NaCl-Lösung, was 30,52% Ag entspricht. (1 ccm 0,1 n-NaCl-Lösung entspricht 0,010788 g Ag.)

b) Die gleiche Titration wurde in der Weise durchgeführt, dass die gewogene Substanzmenge unter Erwärmen in Salpetersäure (1:1) gelöst wurde, worauf die Säure vorsichtig fast bis zur Trockne abgeraucht wurde. Die entstandenen Nitrate wurden dann in Wasser gelöst und das Silber wurde in der gleichen Weise wie im vorerwähnten Fall titriert.

0,1570 g Substanz verbrauchten 4,66 ccm 0,1 n-NaCl-Lösung, was 30,65% Ag entspricht.

Die gravimetrischen Kontrollanalysen bewegen sich in den Grenzen 30,4—30,6% Ag.

*Im März 1933.*

### Thalliumbestimmung in Flugstaub und anderen Materialien.

Von

Adolf Czernotzky.

[Eingegangen am 27. April 1933.]

Die Bestimmung von Thallium in Flugstäuben gewisser Zinkblende enthaltender Schwefelkiese und einigen anderen industriellen Zwischenprodukten beansprucht ein gewisses Interesse, weil diese die Rohmaterialien für die Gewinnung von Thallium und Thalliumverbindungen darstellen.

Die Analyse dieser Stoffe gehört zu den schwierigeren Aufgaben, wenn man sich vergegenwärtigt, dass sie gewöhnlich nur 0,1—1% Thallium enthalten, welches ausser von anderen Elementen von der 200—300fachen Menge Eisen getrennt werden muss. Versucht man unter diesen Umständen, das Eisen etwa mit Ammoniak zu fällen, so lässt sich im Filtrat mit Chromat, dem empfindlichsten Reagens auf Thallium, dieses überhaupt nicht mehr nachweisen, da alles Thallium vom ausgefallenen Ferrihydroxyd adsorbiert wird. Es kommen demnach wie in allen ähnlichen Fällen, in denen ein in sehr geringer Menge vorhandener Stoff neben grossen Mengen eines anderen bestimmt werden soll, nur solche Methoden in Betracht, welche die kleine Menge des ersten Stoffes abzuscheiden gestatten, während der in grosser Menge vorhandene in Lösung bleibt.

### Chromatverfahren.

Nach Erprobung verschiedener in der Literatur vorgeschlagener Verfahren entschieden wir uns schliesslich für die Abscheidung des Thalliums als Chromat in ammoniakalischer Lösung, wofür die Bedingungen von L. Moser und A. Brukl<sup>1)</sup> genau festgelegt worden sind. Dieselben Autoren geben auch eine Trennung des Thalliums von Eisen mit Hilfe von Sulfosalicylsäure an, welche sich nach unseren Erfahrungen sehr bewährt hat.

Sulfosalicylsäure bildet mit Ferrisalzen einen intensiv gefärbten löslichen Komplex, welcher auch in heisser ammoniakalischer Lösung beständig ist. Moser und Brukl untersuchten die Trennung von Thallium und Eisen, welche im Verhältnis 20:1 bis 1:10 vorlagen. Wir konnten nun feststellen, dass das Verfahren auch noch brauchbar ist, wenn neben einem Teil Thallium das Mehrhundertfache an Eisen vorliegt.

Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass auch grosse Mengen Sulfosalicylsäure die Fällung des Thalliums als Chromat nicht beeinflussen, untersuchten wir Mischungen aus bekannten Mengen von reinstem Thalliumsulfat und Eisenchlorid. Sie wurden mit Schwefelsäure abgeraucht; nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 150—200 *ccm* wurde mit Sulfosalicylsäure versetzt, wobei sich die Lösungen je nach dem Eisengehalt violett bis intensiv blauschwarz färbten. Nach den Angaben der oben genannten Autoren gibt man auf einen Teil Eisen die 40—60fache Menge an Sulfosalicylsäure in Form einer alkoholischen Lösung hinzu. Wir fanden, dass man mit viel geringeren Mengen, nämlich mit etwa 7 g Sulfosalicylsäure<sup>2)</sup> je Gramm Eisen auskommt, und zwar geben wir die feste Säure direkt in die Flüssigkeit, worin sie sich sehr leicht auflöst.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **47**, 709 (1926); vergl. diese Ztschrft. **79**, 125 (1930); **93**, 134 (1933).

<sup>2)</sup> Sulfosalicylsäure „pro analysi“ der Firmen Schuchardt, Görlitz, oder Merck, Darmstadt, entspricht den Anforderungen.



Hierauf wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei die Farbe in ein mehr oder weniger intensives Orangerot umschlägt, zum Sieden erhitzt und mit Kaliumchromatlösung gefällt. Hat man zu wenig Ammoniak zugegeben, so kann es vorkommen, dass ein brauner, an basisches Eisensalz erinnernder Niederschlag ausfällt. Dieser löst sich aber, wenn man noch etwas Ammoniak zusetzt.

Das in der Siedehitze gefällte Thalliumchromat lässt man über Nacht absitzen und filtriert durch ein Papierfilter. Man löst den gelben Niederschlag in verdünnter heisser Schwefelsäure und wiederholt die Fällung nach Zusatz einer kleinen Menge Sulfosalicylsäure. Nach abermaligem längerem Stehen filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel („A 2“ der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin). Nach unseren Erfahrungen kommt man um die zweifache Fällung nicht herum, weil es kaum möglich ist, die ursprüngliche stark salzhaltige und daher ziemlich zähflüssige Lösung direkt durch einen Filtertiegel zu saugen und den Niederschlag darin noch quantitativ auszuwaschen.

Kleine Thalliummengen, etwa unter 0,05 g, fallen erst allmählich aus: es empfiehlt sich daher, solche Fällungen länger, am besten 2—3 Tage, stehen zu lassen, wobei man gelegentlich umrührt, um Übersättigungen aufzuheben. Wichtig ist ferner, dass man nicht in zu verdünnten Lösungen arbeitet. Das Volumen der Flüssigkeit sollte nach der ersten Fällung 250—300 ccm, nach der zweiten Fällung 100 ccm möglichst nicht überschreiten.

#### Beleganalysen:

| Tl<br>g | Angewendet |                        | Gefunden<br>Tl<br>g |
|---------|------------|------------------------|---------------------|
|         | Fe<br>g    | Sulfosalicylsäure<br>g |                     |
| 0,1912  | —          | 10                     | 0,1909              |
| 0,1912  | —          | 20                     | 0,1911              |
| 0,0210  | —          | 20                     | 0,0205              |
| 0,1912  | 1          | 7                      | 0,1905              |
| 0,1912  | 3          | 20                     | 0,1913              |
| 0,0210  | 3          | 20                     | 0,0204              |
| 0,0115  | 3          | 20                     | 0,0108              |

#### Arbeitsvorschrift.

10 g Flugstaub (0,1—1% Tl) werden mit 10 ccm Salpetersäure und 120 ccm Schwefelsäure (30° Bé) auf dem Sandbad eingedampft, bis schwere weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nach dem Erkalten übergiesst man die breiige Masse mit etwa 170 ccm Wasser, gibt einige Tropfen 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zur Reduktion etwa gebildeten Thalli-

salzes hinzu<sup>1)</sup> und erwärmt so lange auf dem Sandbad, bis alles Ferri-sulfat gelöst ist und nur mehr weisses Bleisulfat zurückbleibt. Man lässt erkalten, filtriert nach einigen Stunden durch ein gewöhnliches Filter und wäscht mit kalter, etwa 1%iger Schwefelsäure aus. Der Rückstand kann für die Bestimmung von Säureunlöslichem und Blei verwendet werden. Die Lösung, deren Volumen tunlichst nicht mehr wie 200 bis 230 *ccm* betragen soll, wird mit 20 *g* Sulfosalicylsäure p. a. (je Gramm Eisen 7 *g* Sulfosalicylsäure) versetzt. Nachdem sich diese gelöst hat, gibt man so viel Ammoniak hinzu, dass die Farbe in ein helles Orangerot umschlägt. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit 30 *ccm* heisser 10%iger Kaliumchromatlösung. Cd, Zn, Al und As<sup>V</sup> stören nicht. Für etwa anwesendes Kupfer<sup>2)</sup> fügt man vor der Chromatfällung für je 0,1 *g* Cu 5 *ccm* 10%ige KCN-Lösung hinzu. Man lässt über Nacht — bei kleinen Thalliummengen zweckmäßig 2—3 Tage — stehen, filtriert dann kalt durch ein dichtes Papierfilter („Weissband“ von Schleicher und Schüll) und wäscht einigemal mit 1%iger Kaliumchromatlösung. Man löst den Niederschlag durch Aufgiessen von möglichst wenig heisser Schwefelsäure (1:3) in dasselbe Glas, in dem die Fällung erfolgte, und wäscht mit heissem Wasser aus. Die, wenn nötig, filtrierte Flüssigkeit wird gekühlt, mit etwa 0,5 *g* Sulfosalicylsäure und so viel Ammoniak versetzt, dass das Thallochromat (Ti<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) wieder ausfällt. Man erhitzt zum Sieden und gibt dann noch so viel heisse 10%ige Kaliumchromatlösung hinzu, dass die Flüssigkeit etwa 1% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> enthält. Nach abermaligem, mindestens 12stündigen Stehen filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit 1%iger K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung und zuletzt 2—3mal mit einigen *ccm* 50%igem Alkohol. Der Tiegel wird vor der Wägung bei 100—120° getrocknet.

Thalliumreiche Substanzen (Konzentrate, Rohchloride) werden ebenso behandelt, nur wählt man die Einwage kleiner (1—5 *g*) und die Reagenszusätze entsprechend geringer.

Für die Bestimmung der anderen Bestandteile in thalliumhaltigen Materialien zum Zwecke einer Gesamtanalyse fällt man das Thallium aus der mäßig sauren Lösung der Sulfate in der Siedehitze durch Zugabe einiger Tropfen Salzsäure als schwer lösliches weisses käsiges Thallochlorid (TiCl) zusammen mit etwa vorhandenem Silberchlorid. Die nun fast thalliumfreie Lösung enthält alle anderen Metalle, die wie üblich bestimmt werden.

<sup>1)</sup>  $Tl^{+++} + H_2O_2 = Tl^+ + 2H^+ + O_2$ . — Die Reduktion mittels Wasserstoffsuperoxyds hat vor der in der Literatur empfohlenen mittels schwefliger Säure den Vorteil, dass ein Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd die Fortführung der Analyse nicht stört, während die schweflige Säure entfernt werden müsste.

<sup>2)</sup> Vergl. F. Mach und W. Lepper, diese Ztschrft. 68, 36 (1926).

### Jodidverfahren.

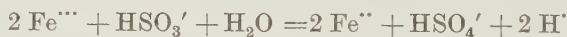
Für die Bestimmung des Thalliums in sehr armen Rückständen, etwa solchen, die weniger als 0,15% Tl enthalten, eignet sich ein kombiniertes Jodid-Chromatverfahren, welches die Verwendung der etwas kostspieligen Sulfosalicylsäure sehr einschränkt. Obwohl das Thalliodid nicht ganz so schwer löslich ist wie das Thallochromat und es auch nicht leicht ist, die Acidität der Lösung vor der Jodidfällung weitgehend herabzudrücken, gelingt es doch, das Thallium mit einer Genauigkeit von etwa 10% zu bestimmen, was für diese Zwecke vollständig ausreicht.

Man arbeitet im Prinzip so, dass nach der Abscheidung von Bleisulfat und Säureunlöslichem das Ferrisulfat zu Ferrosulfat reduziert wird. Nun fällt man das Thallium in schwach essigsaurer Lösung mit Kaliumjodid. Etwa gleichzeitig ausfallendes Cuprojodid, basisches Aluminiumsulfat usw. stören nicht, im Gegenteil begünstigen sie die Bestimmung insofern, als sie die kleine Menge Thalliumjodid einschliessen und mitreißen. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und das Thallium in ammoniakalischer Lösung unter Zusatz einer kleinen Menge Sulfosalicylsäure als Chromat gefällt.

Wie einige Versuche mit bekannten Mengen Thallium zeigen, sind die Ergebnisse auch nach diesem Verfahren recht befriedigend:

| Angewendet |       | Gefunden<br>Tl |
|------------|-------|----------------|
| Tl         | Fe    |                |
| 0,0250 g   | 7,5 g | 0,0236 g       |
| 0,0125 g   | 7,5 g | 0,0109 g       |

Die Reduktion des Ferrisalzes mit Natriumbisulfit gemäß der Gleichung:



erfolgt nach unseren Erfahrungen ganz glatt, wenn die Lösung erstens nur mäßig sauer — etwa 0,25 n bis 0,05 n — und zweitens heiss ist.

Man verfährt am besten nach folgender Arbeitsvorschrift:

25 g thalliumarmes Material (mit weniger als 0,15% Tl) werden mit etwa 200 ccm Schwefelsäure von 30° Bé abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird mit etwa 200—250 ccm Wasser aufgenommen und auf dem Sandbad erhitzt, bis alles Ferrisulfat gelöst ist. Nach einigem Stehen filtriert man kalt vom Säureunlöslichen und dem Bleisulfat ab und wäscht mit 1%iger Schwefelsäure. Das Filtrat wird hierauf unter ständigem Umrühren so lange portionenweise mit Ammoniak (D 0,91) versetzt, bis es dunkelrot gefärbt ist und sich das bei jedem Ammoniakzusatz ausfallende Ferrihydroxyd nur mehr sehr langsam löst. Man fügt je Gramm Eisen 3—4 g

$\text{NaHSO}_3$  hinzu<sup>1)</sup> und erhitzt zum Sieden. Das Fortschreiten der Reduktion lässt sich an der Aufhellung der Lösung verfolgen. Sobald diese hellgrün geworden ist, setzt man noch tropfenweise verdünntes Ammoniak (1:1) hinzu, und zwar so lange, bis basische Salze auszufallen beginnen. Man bringt sie durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zum grösseren Teil wieder in Lösung, vermeide es jedoch, die Flüssigkeit stärker anzusäuern, weil Thallojodid in saurer Lösung etwas löslich ist.

Die Lösung, welche nicht vollständig klar sein muss, wird aufgeköcht und mit 5 g Kaliumjodid, gelöst in wenig Wasser, gefällt. Nach etwa 12stündigem Stehen filtriert man durch ein gewöhnliches Filter und spült mit schwach essigsauerm, jodidhaltigen Wasser nach. Man löst den Niederschlag durch Aufgiessen von heisser Salpetersäure (1:1) in das gleiche Glas, in dem die Fällung erfolgte, verkocht das Jod und spült hierauf in ein kleineres Glas über. Nun raucht man mit 20—30 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (30° Bé) ab, verdünnt auf etwa 100 ccm und filtriert, falls die Lösung nicht klar sein sollte.

Dann gibt man 1—2 g Sulfosalicylsäure dazu und macht mit Ammoniak alkalisch (etwa anwesendes Kupfer verrät sich durch Blaufärbung; in diesem Fall setzt man noch Kaliumcyanidlösung bis zur Entfärbung zu), erhitzt zum Sieden und fällt mit 10—15 ccm heisser, 10%iger Kaliumchromatlösung. Nach etwa 12 Stunden filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit 1%iger  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung und zuletzt mit 50%igem Alkohol aus und trocknet bei 100—120° bis zur Gewichtskonstanz.

*Hruschau a. d. Oder, März 1933.*

## Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen IV.

Von

V. Njegovan und Vjera Marjanović.

[Eingegangen am 2. Mai 1933.]

Weitere Erfahrungen bei der Bestimmung der Sulfate.

In unserer letzten Mitteilung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand empfahlen wir zur Filtration die Goochtiegel; in einer späteren Notiz<sup>3)</sup> machten wir auf die D-Filtertiegel der Porzellanmanufaktur aufmerksam.

<sup>1)</sup> Braust die Flüssigkeit beim Zugehen des Bisulfits unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung auf, so ist die Acidität noch zu hoch.

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **73**, 271 (1928); Arhiv za Hemiju i Farmaciju **1**, 5 (1927).

<sup>3)</sup> Diese Ztschrft. **74**, 191 (1928). 1 ccm gesättigte  $\text{BaCl}_2$ -Lösung fällt etwa 0,16 g  $\text{SO}_4$ , nicht 0,125 g, wie irrtümlich in der Notiz angegeben ist.



Bei näherer Untersuchung zeigte sich aber leider, dass für exakte Bestimmungen die D-Tiegel unbrauchbar sind<sup>1)</sup>. Es konnte nämlich nachgewiesen werden, dass bei der Blindprobe diese Tiegel ganz beträchtliche Mengen Bariumchlorid adsorbieren, welche durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernen sind.

Herr B. Ergolski machte auf unser Ansuchen eine Reihe solcher Blindproben, welche dies bestätigen. Er nahm einen neuen noch ungebrauchten D-Filtertiegel und machte sechs blinde Proben hintereinander, wobei jedesmal bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen wurde. Von unserem Verfahren wurde nur insofern abgewichen, als 5 *ccm* konzentrierte anstatt 10%ige Salzsäure genommen wurden, was kaum von prinzipiellem Einfluss sein kann. Die Resultate sind in der Tabelle I mitgeteilt.

Tabelle I.

| Gewicht<br>des Tiegels | Gewichtszunahme in<br>jedem einzelnen<br>Fall | Gesamte<br>Gewichtszunahme | Verbrauchtes<br>Waschwasser | Bemerkung |
|------------------------|---|----------------------------|-----------------------------|-----------|
| <i>g</i>               | <i>mg</i>                                     | <i>mg</i>                  | <i>l</i>                    |           |
| 10,1645                | — 0,4   | — 0,4                      | 0,8                         | kein Cl'  |
| 10,1658                | + 1,3   | + 0,9                      | 3                           | „         |
| 10,1662                | + 0,4   | + 1,3                      | 4                           | „         |
| 10,1669                | + 0,7   | + 2,0                      | 3                           | „         |
| 10,1687                | + 1,8   | + 3,8                      | 2                           | Cl' (?)   |
| 10,1737                | + 5,9   | + 8,8                      | 1                           | kein Cl'  |

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Gewichtszunahme nach der sechsten Blindprobe auf 8,8 *mg* gewachsen ist. Nachher wurde der Tiegel ohne jeden Zusatz 6mal hintereinander mit 1 *l* Wasser gewaschen und jedesmal gewogen. Die gesamte Gewichtszunahme des Tiegels betrug 7,7, 7,3, 7,1, 7,3, 7,1, 7,2 *mg*. Die gesamte Gewichtszunahme verminderte sich also nur um 1,7 *mg*.

Jetzt wurde der Tiegel in umgekehrter Lage gut ausgewaschen, innen und aussen gut ausgewischt, wobei die gesamte Gewichtszunahme 6,7 *mg* betrug, also um 0,4 *mg* weniger.

Schliesslich wurde durch den Tiegel verdünnte Schwefelsäure durchgelassen mit der Absicht, das adsorbierte Bariumchlorid in Sulfat umzuwandeln, und dann mit 3 *l* Wasser gewaschen. Die gesamte Gewichtszunahme betrug jetzt 7,5 *mg* (als BaSO<sub>4</sub>), was genau 6,7 *mg* BaCl<sub>2</sub> entspricht.

Um zu bestimmen, wie viel Bariumchlorid ein Tiegel überhaupt zu adsorbieren vermag, wurden mit einem neuen Tiegel 20 Blindproben

<sup>1)</sup> Chem. Listy 26, 449 (1932).

hintereinander ausgeführt, wobei nach jeder Probe mit 1 l Wasser ausgewaschen wurde. Aus der Tabelle II ersieht man, wie diese Gewichtszunahme ganz unregelmäßig ist und nach der zwanzigsten Probe auf 53,1 mg ansteigt.

Tabelle II.

| Zahl | Gewicht<br>des Tiegels<br><i>g</i> | Differenz zwischen<br>den<br>einzelnen Messungen<br><i>mg</i> | Differenz in bezug<br>auf das anfängliche<br>Gewicht des Tiegels<br><i>mg</i> |
|------|------------------------------------|---|---|
|      | 10,6765                            | —   | —   |
| 1    | 10,6821                            | + 5,6   | + 5,6   |
| 2    | 10,6898                            | + 7,7   | + 13,3  |
| 3    | 10,6917                            | + 1,9   | + 15,2  |
| 4    | 10,6973                            | + 5,6   | + 20,8  |
| 5    | 10,6981                            | + 0,8   | + 21,6  |
| 6    | 10,6976                            | — 0,5   | + 21,1  |
| 7    | 10,7033                            | + 5,7   | + 26,8  |
| 8    | 10,6985                            | — 4,8   | + 22,0  |
| 9    | 10,7064                            | + 7,9   | + 29,9  |
| 10   | 10,7107                            | + 4,3   | + 34,2  |
| 11   | 10,7075                            | — 3,2   | + 31,0  |
| 12   | 10,7106                            | + 3,1   | + 34,1  |
| 13   | 10,7098                            | — 0,8   | + 33,3  |
| 14   | 10,7088                            | — 1,0   | + 32,3  |
| 15   | 10,7136                            | + 4,8   | + 37,1  |
| 16   | 10,7195                            | + 3,9   | + 43,0  |
| 17   | 10,7190                            | — 0,5   | + 42,5  |
| 18   | 10,7205                            | + 1,5   | + 44,0  |
| 19   | 10,7267                            | + 6,2   | + 50,2  |
| 20   | 10,7296                            | + 2,9   | + 53,1  |

Bei einem zweiten Tiegel wurde nach 20 Proben eine Gewichtszunahme von 64,6 mg nachgewiesen.

Ausserdem lassen die D-Filtertiegel sehr oft, besonders wenn sie neu sind, merkliche Mengen des Niederschlages durch. Offenbar sind das Teilchen, die beim Erhitzen auf dem Wasserbad noch nicht vollständig koaguliert sind und sich nachträglich im Filtrat ausscheiden.

Nachdem wir uns auf diese Weise von der Unbrauchbarkeit der D-Filtertiegel<sup>1)</sup> für unsere Zwecke überzeugt hatten, untersuchten wir noch einmal die Leistungsfähigkeit der Goochtiegel. Bei der Blindprobe waren diese Tiegel oft um eine Kleinigkeit leichter, und es war manchmal

<sup>1)</sup> A-Filtertiegel filtrieren so langsam, dass sie für unsere Zwecke überhaupt unbrauchbar sind.

notwendig, sie 3—4mal zu waschen und zu wägen, um eine absolute Gewichtskonstanz zu erreichen. Beim Waschen schlüpfen offenbar kleine Mengen Asbest durch den Tiegelboden. Bei unseren früheren Untersuchungen, bei denen mit einem anderen Asbest gearbeitet wurde, konnten wir diese Unsicherheit der Tiegel nicht beobachten. Ihre Leistungsfähigkeit hängt natürlich von der Qualität des Asbestes ab.

In der Tabelle III bringen wir einige Beleganalysen mit Goochtiegeln. Die meisten Fehler sind negativ, überschreiten aber nicht die zulässige Grenze. In den Filtraten, bezw. Waschwassern konnten nach der Verwendung der Goochtiegel keine nachträglichen Ausscheidungen beobachtet werden.

Tabelle III.

| SO <sub>4</sub><br>berechnet<br><i>g</i> | SO <sub>4</sub><br>gefunden<br><i>g</i> | Fehler<br>je Tausend |
|--|---|----------------------|
| 0,4050                                   | 0,4050                                  | 0                    |
| „  | 0,4050                                  | 0                    |
| „  | 0,4051                                  | 0                    |
| „  | 0,4052                                  | + 1                  |
| „  | 0,4056                                  | + 2                  |
| 0,1559                                   | 0,1551                                  | — 5                  |
| „  | 0,1553                                  | — 4                  |
| „  | 0,1551                                  | — 5                  |
| „  | 0,1552                                  | — 5                  |
| „  | 0,1563                                  | + 3                  |
| „  | 0,1561                                  | + 1                  |
| „  | 0,1552                                  | — 5                  |
| „  | 0,1558                                  | 0                    |

Schliesslich versuchten wir die Goochtiegel durch Papierfilter (Blauband) zu ersetzen. Zuerst wurde bei der Blindprobe eine Gewichtszunahme von 0,3—0,5 mg beobachtet, was einen Fehler von höchstens 0,3 mg, auf SO<sub>4</sub> berechnet, bedeutet. Das Vorbereiten des Papierfilters ist natürlich viel einfacher und wenn auch die Filtration etwas länger dauert, als bei Goochtiegeln, so muss man heute auch noch mit dem Ersparnis an Leitungswasser rechnen<sup>1)</sup>. Die ersten Anteile des Filtrates sind oft trübe und müssen wiederholt durch das Filter durchgegossen werden. Trotzdem beobachteten wir einige Male eine nachträgliche, ganz schwache Ausscheidung im Filtrat, welche gelegentlich besonders aufgefangen und zugerechnet wurde. Nach dem Glühen ist der Niederschlag fast immer mehr oder weniger grau, was durch einige Tropfen Salpeter-

<sup>1)</sup> Über die Beschleunigung der Filtration siehe P. E. Raaschou, diese Ztschrft. 49, 759 (1910) und A. Parlow, Chem. Ztg. 54, 183 (1930).

säure aufgehoben werden kann, ohne dass man dabei eine merkliche Gewichtsänderung feststellen kann.

Indem wir genau nach unserer Vorschrift, aber mit Filterpapier anstatt mit einem Goochtiiegel gearbeitet haben, bekamen wir in einer ganzen Reihe von Analysen auf rund 0,1500 g  $\text{SO}_4$  Fehler, welche sich zwischen  $-3$  und  $+5$  je Tausend bewegten<sup>1)</sup>.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit unserer Methode zu prüfen, machten wir eine Reihe Analysen (mit Filterpapier), in welchen einigermaßen vom ursprünglichen Verfahren abgewichen wurde.

Aus der Tabelle IV ist zu ersehen, dass zu grosse Mengen Bariumchlorid und Salzsäure scheinbar manchmal etwas höhere Werte geben, wobei die Fehler kaum die Zulässigkeit überschreiten. Das heisse oder kalte Filtrieren oder Waschen ist dabei ganz ohne Einfluss gewesen. In der letzten Kolonne sind die durchgegangenen Mengen  $\text{SO}_4$  besonders angegeben, welche aber in der vorletzten Kolonne schon eingerechnet sind. Die etwaige Adsorption im Papier selbst konnte hier natürlich nicht berücksichtigt werden.

Tabelle IV.

| $\text{BaCl}_2$<br>gesättigte<br>Lösung<br>ccm | $\text{HCl}$<br>10 %<br>ccm | $\text{SO}_4$<br>berechnet<br>g | $\text{SO}_4$<br>gefunden<br>g | Fehler je<br>Tausend | Durchs Filter<br>durchgegangen<br>je Tausend |
|--|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|--|
| 3  | 5                           | 0,1559                          | 0,1560                         | + 2                  | + 2  |
| 3  | 5                           | „                               | 0,1560                         | + 0                  | —  |
| 3  | 5                           | „                               | 0,1564                         | + 3                  | —  |
| 5  | 5                           | „                               | 0,1568                         | + 5                  | + 4  |
| 5  | 5                           | „                               | 0,1563                         | + 2                  | —  |
| 5  | 5                           | „                               | 0,1564                         | + 3                  | —  |
| 10   | 5                           | „                               | 0,1570                         | + 7                  | + 2  |
| 10   | 5                           | „                               | 0,1562                         | + 1                  | —  |
| 10   | 5                           | „                               | 0,1570                         | + 7                  | —  |
| 3  | 10                          | „                               | 0,1555                         | — 2                  | —  |
| 3  | 10                          | „                               | 0,1570                         | + 7                  | —  |
| 3  | 10                          | „                               | 0,1570                         | + 7                  | + 2  |
| 3  | 15                          | „                               | 0,1556                         | — 2                  | —  |
| 3  | 15                          | „                               | 0,1560                         | 0                    | —  |
| 3  | 15                          | „                               | 0,1562                         | + 1                  | —  |
| 10   | 15                          | „                               | 0,1563                         | + 2                  | —  |
| 10   | 10                          | „                               | 0,1564                         | + 3                  | —  |

<sup>1)</sup> H. A. Fales [Inorganic Quantitative Analysis S. 210 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. 89, 113 (1932)] gibt für seine Methode auf 0,1000 g  $\text{SO}_4$  einen konstanten Fehler von mindestens 5 je Tausend, welcher in Anwesenheit von Fremdsalzen auf 30 je Tausend ansteigen kann.



Tabelle V enthält einige Beleganalysen für die Bestimmung in Anwesenheit von Eisenchlorid, bzw. Quecksilberchlorid, welche genau nach unserer Vorschrift, aber mit Filtrierpapier ausgeführt wurden. Nur bei Anwesenheit von sehr viel Eisen und Sulfat (4. und 5. Analyse) wurden 10 ccm 10% ige Salzsäure und 15 ccm ges.  $\text{BaCl}_2$ -Lösung genommen. Es ist ganz belanglos, wenn der Niederschlag in Anwesenheit von Eisen schwach gefärbt erscheint. Ein feuchtes Gemisch von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  im Verhältnis 1:1000 wird nach dem Glühen intensiv braun.

Tabelle V.

| Zugabe   | $\text{SO}_4$<br>berechnet<br>g | $\text{SO}_4$<br>gefunden<br>g | Fehler<br>je Tausend |
|--|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 0,0370 g Fe  | 0,1559                          | 0,1563                         | + 2                  |
| „ „ „  | „                               | 0,1560                         | + 1                  |
| „ „ „  | „                               | 0,1560                         | + 1                  |
| 0,9195 „ „   | 0,7795                          | 0,7764                         | — 4                  |
| „ „ „  | „                               | 0,7721                         | + 3                  |
| 0,7500 „ $\text{HgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,1559                          | 0,1553                         | — 3                  |
| „ „ „  | „                               | 0,1562                         | + 2                  |
| „ „ „  | „                               | 0,1563                         | + 2                  |
| „ „ „  | „                               | 0,1560                         | + 1                  |

In Anwesenheit von Chromchlorid und Kaliumbichromat bekamen wir ganz unbrauchbare Zahlen.

*Institut für analytische Chemie an der Universität in Zagreb (Jugoslavien).*

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

**L. Fresenius. H. Brückner.**

**Atomgewichte.** An dieser Stelle wurde zuletzt<sup>1)</sup> über die Atomgewichtsforschung des Jahres 1930 berichtet. Inzwischen ist die Deutsche - Atom - gewichts - Kommission, deren 11. Bericht damals vorlag, aufgelöst worden. Die Berichterstattung liegt nunmehr wieder in der Hand einer Internationalen Atomgewichts-Kommission, der unter dem Vorsitz von G. P. Baxter Frau P. Curie, O. Hönigschmid, P. Lebeau und R. J. Meyer angehören. Aus dem Bericht dieser Kommission über das Jahr 1931<sup>2)</sup> sind nur zwei Neufestsetzungen, nämlich die für Krypton mit **83,7** statt 82,9 und Xenon mit **131,3** statt 130,2 besonders hervorzuheben. Die erstere erfolgte auf Grund einer Untersuchung

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **83**, 191 (1931). — <sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, Abt. A. 33 (1932).

von H. E. Watson<sup>1)</sup>, der die Dichten von reinem Krypton und Sauerstoff mit Hilfe der Mikrowaage verglich, die letztere auf Grund einer Arbeit von R. Whytlaw-Gray, H. S. Patterson und W. Cawood<sup>2)</sup>, die mit einer hochempfindlichen Mikrowaage die Drucke verglichen, bei denen reinstes Xenon und reiner Sauerstoff gleiche Dichte besitzen. Im übrigen heben wir aus diesem Bericht noch besonders hervor, dass die Kommission sich nachdrücklich dem Vorschlag von F. W. Aston anschloss, als Basis der chemischen Atomgewichte weiterhin  $O = 16,0000$  zu setzen.

In dem Bericht über das Jahr 1932<sup>3)</sup> sind folgende Änderungen vorgenommen: Jod **126,92** statt 126,932 und Lanthan **138,92** statt 138,90.

Die Neufestsetzung des Atomgewichts des Jods erfolgte auf Grund eingehender Untersuchungen von O. Hönigschmid und H. Striebel über die Umwandlung von Silberjodid in Silberchlorid. Diese Versuche wurden einmal mit Jodsilber<sup>4)</sup> durchgeführt, das aus Atomgewichtsilber und besonders sorgfältig gereinigtem Jod gewonnen war, zum andern mit Jodsilber, das aus Jodwasserstoffsäure durch Fällern mit reinstem Silber<sup>5)</sup> dargestellt war. Die Jodwasserstoffsäure wurde durch direkte Synthese von besonders gereinigtem Jod mit Wasserstoff erhalten. Das Silberjodid wurde in einem Quarzapparat zunächst in jodhaltigem Luftstrom, dann in reiner Luft geschmolzen und durch Erhitzen im Chlorstrom allmählich in das Chlorid verwandelt. Es wurden nach dem erstgenannten Verfahren 7, nach dem zweiten Verfahren 17 Einzelbestimmungen durchgeführt, die alle in ausgezeichnete Übereinstimmung zum Wert 126,917 führten, auf Grund dessen die Neufestsetzung erfolgte.

Die Neufestsetzung für Lanthan wurde veranlasst durch eine Untersuchung von G. P. Baxter und E. E. Behrens<sup>6)</sup>, die Lanthanbromid darstellten und mit Silber titrierten. Das abgeschiedene Silberbromid wurde dann gesammelt und gewogen. Als Ausgangsmaterial diente ein bereits weitgehend gereinigtes Lanthanammoniumnitrat, das noch 30 weiteren Fraktionierungsreihen unterworfen wurde. Zur Untersuchung wurden Produkte verschiedener Fraktionen verwendet.

Im übrigen ist aus den beiden Berichten noch folgendes von analytischem Interesse:

T. Batuecas<sup>7)</sup> hat eine Neubestimmung des Normal-Litergewichtes von Stickoxydul ( $N_2O$ ) ausgeführt. Das nach zwei Methoden, nämlich 1. durch die Reaktion zwischen Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumnitrit und 2. durch thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat dargestellte Gas wurde mit konz. Natronlauge, reiner Schwefelsäure und

1) Nature **127**, 631 (1931). — 2) Nature **127**, 970 (1931). — 3) Union Internationale de Chimie. Table Internationale des Poids Atomiques, 3. Rapport de la Commission des Poids atomiques 1933. Secrétariat Générale 49, Rue des Mathurins, Paris; vergl. auch Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, Abt. A. 21 (1933). — 4) Ztschrft. f. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 282 (1931). — 5) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 53 (1932). — 6) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 591 (1932). — 7) Ztschrft. f. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 78 (1931).

Ferrosulfatlösung gewaschen, mit festem Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet, schliesslich mit flüssiger Luft verflüssigt und einer wiederholten Fraktionierung unterworfen.

Als Mittel von 20 Bestimmungen ergab sich das Litergewicht von  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $1,98042 \pm 0,00005$ .

Die Dichte von Kohlendioxyd bestimmten D. Le B. Cooper und O. Maass<sup>1)</sup> bei fünf verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Drucken durch Füllung eines 5 l fassenden Ballons bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck, Kondensation des Gases in einer zugschmolzenen Pyrexkugel und Wägung des kondensierten Gases. Es ergab sich im Mittel für das Molekulargewicht von  $\text{CO}_2$  44,0054 und für das Atomgewicht des Kohlenstoffs  $\text{C} = 12,0054$ .

Dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs tatsächlich etwas über 12,00 liegt, ergibt sich auch aus einer Untersuchung von E. Moles und M. T. Salazar<sup>2)</sup>, die die Normaldichte von Kohlenoxyd bestimmten. Das Kohlenoxyd wurde auf folgende 4 Weisen dargestellt: 1. Einwirkung von Natriumformiat auf Phosphorpentoxyd, 2. Entwässerung von Ameisensäure mit Phosphorpentoxyd, 3. Entwässerung von Ameisensäure mit konz. Schwefelsäure, 4. Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Kaliumeisen(2)-cyanid. In jedem Fall wurde das Gas chemischen Reinigungen unterworfen und dann fraktioniert destilliert.

Auf Grund zahlreicher Einzelversuche ergab sich die Normaldichte von Kohlenoxyd zu 1,25010, woraus sich für das Atomgewicht des Kohlenstoffs der Wert 12,006 errechnet.

Das Atomgewicht des Fluors hatten H. S. Patterson, R. Whytlaw-Gray und W. Cawood<sup>3)</sup> aus der Grenzdichtenbestimmung von Methylfluorid zu 19,013 errechnet. Demgegenüber ist E. Moles<sup>4)</sup> der Ansicht, dass das Methylfluorid der drei genannten Verfasser geringe Verunreinigungen von Methan enthalten habe. Er hält deshalb den früher gefundenen Wert von 19,000 für das Atomgewicht des Fluors für richtiger. Die Atomgewichts-Kommission hat sich dieser Meinung angeschlossen. G. P. Baxter und C. H. Greene<sup>5)</sup> bestimmten auf gravimetrischem Weg das Verhältnis  $\text{Ag} : \text{NH}_3$ , das unter Berücksichtigung des bereits sehr genau bekannten Verhältnisses  $\text{NO}_3 : \text{Ag}$  eine Möglichkeit gibt, das Atomgewicht des Stickstoffs, bezogen auf Wasserstoff und Sauerstoff, zu berechnen.

Das Prinzip der schon von J. S. Stas angewendeten Bestimmungsmethode war folgendes: Eine gewogene Menge reinsten Ammoniaks, adsorbiert auf vollkommen getrocknetem und entgastem Chabasit, wurde in vorgelegte, verdünnte Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure verdampft, bis die Säure vollkommen neutralisiert war, wobei Methylrot oder Lackmus als Indikator diente. In der neutralen Lösung des Ammoniumhalogenids

<sup>1)</sup> Canad. Journ. Research 4, 283, 495 (1931). — <sup>2)</sup> Anales Soc. Espan. Fis. Quim. 30, 182 (1932). — <sup>3)</sup> Nature 128, 375 (1931). — <sup>4)</sup> Journ. de chim. physique 29, 53 (1932); Nature 128, 966 (1931). — <sup>5)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 53, 604 (1932).

wurde das Halogen mit reinstem Silber in üblicher Weise mit Hilfe nephelometrischer Titration gemessen.

Alle verwendeten Reagenzien waren nach den bekannten Standardmethoden gereinigt worden. Das als Ausgangsmaterial dienende käufliche, synthetische flüssige Ammoniak wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation von Verunreinigungen, von denen nur Feuchtigkeit und unkondensierbare Gase in Betracht kamen, befreit und schliesslich für die Zwecke der Wägung in einem geeigneten Wägegefäss auf Chabasit absorbiert. Allerdings ist es nicht möglich, auf diesem Weg das Ammoniak von den letzten Feuchtigkeitsspuren zu befreien, sodass in einer geeigneten Versuchsserie dieser Feuchtigkeitsgehalt durch Absorption an geschmolzenem Ätzkali bestimmt und eine entsprechende Korrektur bei jeder Einzelbestimmung angebracht werden musste. Als Mittel der zuverlässigsten Einzelbestimmungen ergibt sich das Atomgewicht des Stickstoffs in bester Übereinstimmung mit dem zur Zeit gültigen Wert zu  $N = 14,0078$ .

Die Löslichkeit des Silberchlorids in Wasser hat O. Hönigschmid<sup>1)</sup> neu bestimmt und zu  $0,5 \text{ mg AgCl}$  für  $1000 \text{ ccm}$  Wasser bei  $0^\circ \text{C}$  gefunden. Rechnet man mit diesem Wert die früher von O. Hönigschmid und S. Bedr Chan<sup>2)</sup> ausgeführte Chlorsilbersynthese um, so ergibt sich das Atomgewicht des Chlors zu  $35,456_3$ , während durch nephelometrische Titration  $35,456_7$  gefunden wurde.

Eine Bestimmung des Atomgewichtes des Jods, bei der G. P. Baxter und A. Q. Butler<sup>3)</sup> vom Jodpentoxyd ausgingen, hat für Jod den auffallend niedrigen Wert  $126,905$  ergeben, was Baxter darauf zurückführt, dass das mit aller Sorgfalt hergestellte Jodpentoxyd, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an höheren Oxyden des Jods, mehr Sauerstoff enthalten haben müsse, als der Formel entspricht.

K. Heller und C. L. Wagner<sup>4)</sup> konnten durch die Analyse von Kaliumchlorid pflanzlichen Ursprungs keine Anreicherung der höheren Isotopen feststellen.

H. V. A. Briscoe, S. Kikuchi und J. B. Peel<sup>5)</sup> bestimmten das Atomgewicht des Thalliums erneut durch Analyse des Chlorids mit Silber. Das Reinigungsverfahren bestand in wiederholter Krystallisation des Sulfats und Chlorids, dargestellt (A) aus englischem Thallium unbekannten Ursprungs und (B) aus deutschem Thallium aus westfälischen Pyriten. Das neuartige der Untersuchung liegt in der Art, wie das Chlorid mit Silber titriert wurde. Es wurde in jedem Fall ein kleiner Überschuss von  $2\text{--}3 \text{ mg}$  Silber zu der Lösung des Chlorids zugegeben. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde die überstehende Lösung ( $6\text{--}7 \text{ l}$ ) dekantiert, zu einem kleinen Volumen eingedampft und der Gehalt an

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 3012 (1931). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **163**, 345 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 298 (1928). — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 968 (1931); vergl. diese Ztschrft. **87**, 297 (1932). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **206**, 152 (1932). — <sup>5)</sup> Proc. of the roy. soc. of London Ser. A. **133**, 440 (1931).



Silber durch Titration mit 0,001n-Rhodanidlösung bestimmt. Als Gesamtmittel von 22 Einzelbestimmungen ergibt sich der Wert  $Tl = 204,34$ , der deutlich niedriger ist wie der von Hönigschmid gefundene 204,39. Die Internationale Atomgewichts-Kommission hält die angewendete Methode für bedenklich, da das grosse Volumen der überstehenden Flüssigkeiten und der Waschwässer angesichts des geringen zugefügten Silberüberschusses erhebliche Mengen gelösten Silberchlorids enthalten haben müsse und man kaum annehmen könne, dass diese nicht die titrimetrische Bestimmung des Silberüberschusses beeinflusst haben sollten. Eine weitere, von den gleichen Verfassern durch Überführung von geschmolzenem elektrolytischem Thallium im Thalliumnitrat durchgeführte Bestimmung des Atomgewichtes des Thalliums wird von diesen selbst nicht für besonders zuverlässig gehalten.

O. Hönigschmid<sup>1)</sup> hat eine quantitative Synthese des Silber-selenids  $Ag_2Se$  durchgeführt durch Erhitzen von reinem Silber in Selendampf. Als Mittel von 11 Bestimmungen fand er den Wert  $Se = 78,962 \pm 0,002$ , der mit dem von Aston berechneten genau übereinstimmt, während der internationale Tabellenwert 79,2 wesentlich höher liegt. Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs führte Hönigschmid eine Analyse des Tellurtetrabromids durch, wobei sich ergab  $Te = 127,587 \pm 0,019$ .

Dem Bericht der Internationalen Atomgewichts-Kommission ist eine kurze Übersicht über die Ergebnisse der Isotopenforschung im Berichtsjahr angefügt, die in der deutschen Wiedergabe fehlt, mit Rücksicht darauf, dass bereits vorher O. Hahn<sup>2)</sup> eine weit ausführlichere Übersicht veröffentlicht hatte, auf die wir an dieser Stelle nur verweisen.

L. Fresenius.

**Maßanalyse.** Für die Titration dunkelgefärbter Flüssigkeiten hat E. Roßmann<sup>3)</sup> die Verwendung weisser Titrierstäbchen<sup>4)</sup> vorgeschlagen. Beim gewöhnlichen Beobachten dieser Flüssigkeiten im Erlenmeyer- oder Rundkolben ist der Farbenumschlag beim Titrieren kaum zu bestimmen, bei Anwendung von weissen Titrierstäbchen lässt sich der jeweilige Farbton in der dünnen, den Titrierstab umhüllenden Flüssigkeitslamelle dagegen gut erkennen.

Im Anschluss daran hat F. C. Bunge<sup>5)</sup> auf eine andere Hilfsvorrichtung aufmerksam gemacht. Diese besteht aus einem an beiden Enden glattgeschmolzenen Glasröhrchen, das im Verlauf der Titration ab und zu unter Schliessung des oberen Endes mit einem Finger aus der Flüssigkeit herausgezogen wird, worauf die im Rohr in dünner Schicht abgeschlossene Flüssigkeit den etwa eingetretenen Umschlag sehr gut erkennen lässt. Baader<sup>6)</sup> stellt im Gegensatz dazu fest, dass die von ihm früher empfohlenen Baaderkölbchen in ihrer Handhabung einfacher sind, dass somit erheblich an Zeit gespart werden kann. Vergleichs-

<sup>1)</sup> Naturwissenschaften 20, 659 (1932). — <sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 66, Abt. A, 1 (1933). — <sup>3)</sup> Chem. Ztg. 55, 403 (1931). — <sup>4)</sup> Hersteller Glasbläserei W. Neumann, München, Theresienstr. 78. — <sup>5)</sup> Chem. Ztg. 55, 521 (1931). — <sup>6)</sup> Chem. Ztg. 55, 648 (1931).

versuche ergaben für die Anwendung des Kölbchens einen Zeitaufwand von 70 Sekunden, bei Verwendung von Titrierröhrchen einen solchen von 160 Sekunden.

Die maßanalytischen Bestimmungsmethoden für Gemische von freier Flußsäure und Schwefelsäure hat H. Ginsberg<sup>1)</sup> erörtert. Auf Grund der Partialdrucke von  $p_{HF}$ ,  $p_{H_2O}$  und  $p_{H_2SO_4}$  ist es möglich, die Flußsäure bei 130–160° abzudampfen, ohne dass Schwefelsäureverluste auftreten.

Zur Analyse eines Flußsäure-Schwefelsäuregemisches wird diese Lösung auf etwa  $n-2n$  verdünnt und die Gesamtacidität bestimmt. Darauf werden etwa 20 *ccm* in einer Platinschale im Ölbad im Verlauf einer Stunde von 110° auf 160° erhitzt, wobei die Flußsäure sich vollständig verflüchtigt. Das Konzentrat wird mit Wasser verdünnt und die zurückgebliebene Schwefelsäure titriert.

Bei dieser Schnellmethode ist jedoch darauf zu achten, dass beim Abdampfen keine Siedeerscheinungen auftreten. Dies gelingt leicht durch Verwendung einer Platinschale mit gewölbtem Boden, sodass das Konzentrat sich beim Eindampfen infolge der Oberflächenspannung nicht in einzelne Tropfen auflöst. Um den Verlauf des Abdampfens der Flußsäure und dessen Endpunkt zu erkennen, verwendet man bei einiger Vorsicht einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab, den man über die heiße Schale hält.

Die Verwendung von Salicylsäure als alkalimetrische Ursubstanz haben J. Rosický und J. Tamchyna<sup>2)</sup> vorgeschlagen. Diese kann im Gegensatz zu Benzoesäure und Oxalsäure mit Phenolphthalein oder Methylrot als Indikator sehr gut verwendet werden und ist durch Sublimation sehr rein darstellbar.

Eine neue Methode in der Alkalimetrie zur Bestimmung der Ätzalkalien bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalicarbonaten und Ammoniak hat kürzlich Ö. Schewket<sup>3)</sup> mitgeteilt. Nach der gleichen Methode können auch Jodide (bei Anwesenheit von Bromiden und Chloriden) und Mercurisalze leicht und schnell bestimmt werden. Die Grundlage des neuen Verfahrens besteht darin, dass der Niederschlag, den das Neßler-Dobbinsche Reagens mit Ammoniak gibt, von der Menge des darin enthaltenen Jodkaliums abhängt. Wenn in dem aus Jodkalium, Sublimat und Natronlauge bestehenden Reagens nicht genügend Jodkalium enthalten ist, so entsteht mit Ammoniak überhaupt kein Niederschlag, ist dagegen Jodkalium im Überschuss enthalten, so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder auf.

Für die Titration werden folgende Lösungen benötigt:

1. 0,1 *n*-Natronlauge,

2. Jodkalium-Sublimatlösung, bestehend aus:

68 g Jodkalium

27,71 g Sublimat

4,0 g Ammoniumchlorid

} auf 1000 *ccm* verdünnt.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **55**, 608 (1931). — <sup>2)</sup> Chemické Listy **25**, 468 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, 1, 1123 (1932). — <sup>3)</sup> Biochem. Ztschrft. **224**, 325 (1930).

Zur Bestimmung des Titors der Jodkalium-Sublimatlösung werden 10 *ccm* derselben mit 25 *ccm* Wasser verdünnt und so lange mit 0,1 n-Natronlauge versetzt, bis eine beständige gelbe Färbung entsteht.

#### 1. Bestimmung der Alkalien.

10 *ccm* einer 0,5%igen Lösung der zu untersuchenden Substanz versetzt man mit 10 *ccm* der titrierten Jodkalium-Sublimatlösung und 25 *ccm* Wasser und gibt von der 0,5%igen Probelösung so lange aus einer Bürette weiter zu, bis der gleiche Farbton wie bei dem Probeversuch erhalten worden ist.

10 *ccm* der titrierten Jodkalium-Sublimatlösung entsprechen 0,04 g NaOH, 0,056 g KOH, 0,074 g  $\text{Ca(OH)}_2$  oder 0,017137 g  $\text{Ba(OH)}_2$ .

#### 2. Bestimmung von Jodiden bei Anwesenheit von Chloriden und Bromiden.

Benötigte Sublimatlösung: 4,59 g Sublimat und 2 g Ammoniumchlorid werden auf 1000 *ccm* Wasser gelöst.

Von der zu untersuchenden Substanz wird eine 1,5%ige Lösung hergestellt, 10 *ccm* derselben versetzt man mit 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und gibt aus einer Bürette tropfenweise so lange Sublimatlösung zu, bis eine beständige gelbe Färbung entsteht. 1 *ccm* der verbrauchten Lösung entspricht: 0,0166 g Kaliumjodid, 0,0150 g Natriumjodid oder 0,0144 g Ammoniumjodid.

#### 3. Schnellbestimmung von Quecksilber in Mercurisalzlösungen.

Zu 10 *ccm* einer 1,5%igen Jodkaliumlösung und 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge wird tropfenweise eine titrierte Sublimatlösung zugegeben, bis eine beständige gelbe Färbung entsteht. Darauf versetzt man die gleichen Mengen Reagens mit der zu untersuchenden Mercurisalzlösung unter Zusatz von 0,2 g Ammoniumchlorid je 100 *ccm*, bis der gleiche Farbton wie bei dem zuvor durchgeführten Blindversuch entsteht.

Eine Nachbearbeitung der Bestimmung von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat nach den Methoden von R. B. Warder<sup>1)</sup> und Cl. Winkler<sup>2)</sup> durch A. Suchier<sup>3)</sup> ergab, dass die Ansicht von F. W. Küster<sup>4)</sup> bestätigt werden kann. Die Bariumchloridmethode zur Bestimmung des freien Alkalis in carbonathaltiger Lauge ergibt absolut richtige Werte, bedarf jedoch bei hochprozentigen Natriumhydroxyden, also für extreme Fälle, einer gewissen Korrektur, wie die in Diagrammen zusammengestellten Ergebnisse zeigen.

Für die Natriumhydroxyd-Sollwerte, die 96,7% übersteigen, gehen die durchschnittlichen Abweichungen bei der Winklermethode von  $\pm 0,1\%$  auf  $-0,15\%$  und bei der Wardermethode von  $0,2\%$  auf  $-0,4\%$  über. Die Wardermethode steht demnach innerhalb der Konzentrationen von 93–97% NaOH und 1–5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für beide Stoffe der Winklermethode an Genauigkeit erheblich nach.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **21**, 102 (1882). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **37**, 182 (1898). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 534 (1931). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **79**, 241 (1930), daselbst weitere Literatur.

Die Frage der Beständigkeit von Lösungen der arsenigen Säure in neutraler, alkalischer und Natriumbicarbonatlösung hat I. Tananaeff<sup>1)</sup> näher untersucht. Dabei zeigte es sich, dass der allmähliche Rückgang des Titers auf eine Oxydation zu Arsensäure zurückzuführen ist, wobei die Oxydationsgeschwindigkeit der Konzentration der Lösung an freiem Alkali proportional ist. Für eine 0,1 n-Lösung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in n-Alkalilauge beträgt die tägliche Abnahme an  $\text{As}_2\text{O}_3$  etwa 0,176%  $\text{As}_2\text{O}_3$ , nur schwach alkalische Lösungen ( $\text{p}_\text{H} = 7-9$ ) blieben dagegen 1½ Jahr lang unverändert. Reine  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösungen scheiden beim Stehen ferner keine Mikroorganismen aus, die Oxydation ist ausschliesslich der Gegenwart von freiem Alkali zuzuschreiben; eine Bildung von Arsenwasserstoff konnte nicht beobachtet werden.

Die Verwendbarkeit von Chloramin-T (chemisch rein, Heyden) in der Maßanalyse haben O. Tomíček und B. Sucharda<sup>2)</sup> geprüft. Die Chloraminlösung lässt sich mit arseniger Säure oder indirekt mit Jod, Silber oder geschmolzenem Natriumchlorid einstellen. Eine 0,1 n-Lösung hält sich bei Aufbewahren in braunen Flaschen sehr gut. Verwendbar ist Chloramin als Oxydationsmittel besonders in schwach mit Salzsäure angesauerter Lösung für die potentiometrische Titration von Lösungen von  $\text{As}^{+++}$ ,  $\text{Sb}^{+++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  und  $\text{J}^-$ . Durch visuelle Analyse können ferner  $\text{As}^{+++}$ - und  $\text{Sb}^{+++}$ -Ionen mit Methylrot als Indikator bestimmt werden.

Zur Herstellung von wasserfreier Oxalsäure haben E. I. Johnson und J. R. Partington<sup>3)</sup> folgende Methode ausgearbeitet:

Ein Gemisch von 5 g der krystallisierten wasserhaltigen Säure erhitzt man mit 100 ccm Toluol, das durch Destillation über Calciumchlorid getrocknet worden ist, zum Sieden, bis der Rückstand nur noch etwa 15 ccm beträgt, kühlt ab, filtriert die ausgeschiedene wasserfreie Oxalsäure ab, wäscht mit getrocknetem Benzol nach und befreit im Vakuumexsiccator durch Stehen über Wachs von den letzten anhaftenden Spuren von Kohlenwasserstoffen. Das erhaltene Produkt ist vollkommen wasserfrei und rein.

Oxalsäurelösungen sind nach einer Mitteilung von D. Raquet<sup>4)</sup> jahrelang titerbeständig, wenn sie in einer braunen Flasche aufbewahrt werden und zwecks Vermeidung eines Bakterienwachstums etwa 0,25 g Quecksilberjodid je Liter Lösung enthalten. Das gleiche gilt für Natrium- und Ammoniumoxalatlösungen.

Über die Zersetzung von Permanganat in alkalischer Lösung haben R. H. Ferguson, W. Lerch und J. E. Day<sup>5)</sup> berichtet. Diese Untersuchung wurde zu dem Zweck durchgeführt, den Einfluss

<sup>1)</sup> Ukrain. chem. Journ. **5**, Wiss. Teil 217 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1792 (1931). — <sup>2)</sup> Časopis Československého Lékárnictva **11**, 285, 309, 320 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1123 (1932). — <sup>3)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 1930, S. 1510. — <sup>4)</sup> Bull. Sciences Pharmacol. **37**, 205 (1930); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1270 (1932). — <sup>5)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 126 (1931).



der Hydroxyl-Ionen-Konzentration und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktionen



und



kennenzulernen. Es zeigten sich folgende Farbbänderungen:

| Temperatur<br>°C | Farbbänderung bei einer Alkalität von |                |                         |         |
|------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------------|---------|
|                  | 5,65 n                                | 7,09 n         | 9,52 n                  | 12,4 n  |
| 50               | purpur                                | purpur         | fast schwarz            | schwarz |
| 75               | purpur                                | dunkler purpur | grün                    | grün    |
| 95               | dunkler, jedoch nicht grün            |                | purpur — schwarz — grün |         |

Im Rahmen permanganometrischer Untersuchungen hat J. H. van der Meulen<sup>1)</sup> über quantitative Umsetzungen von Mangansalzen in Permanganat und die jodometrische Bestimmung dieser Verbindung berichtet. In Gegenwart von Flußsäure und Phosphorsäure hat sich folgende Arbeitsweise bewährt.

In einen Kolben von 300 *ccm* Inhalt werden nacheinander 20 *ccm* 20%ige Phosphorsäure, 10 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, 1 *ccm* Salpetersäure (D 1,40—1,42), 2 *ccm* Flußsäure (35—40%ig), 30 *ccm* Wasser und 2,5 g Kaliumpersulfat gegeben, dann wird auf 55—60° C erwärmt und die zu bestimmende Manganlösung (entsprechend höchstens 50 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung) zupipettiert.

Die Flüssigkeit wird zu Beginn hellrot bis farblos, schliesslich schwach braun, durch Erhitzen auf dem Wasserbad geht sie darauf allmählich in reines Violett über und das überschüssige Persulfat wird unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. Nach 5 Minuten langem Kochen und Abkühlen werden 50—100 *ccm* kaltes Wasser und 10 *ccm* n-Kaliumjodidlösung zugegeben. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Gegenwart von Eisensalzen ist bei dieser Methode ohne Einfluss.

Bei oxydimetrischen Titrationsen von Ferrosulfatlösungen mit Kaliumbichromat- oder Vanadatlösungen unter Verwendung von Diphenylamin, Diphenylbenzidin oder Diphenylaminsulfosäure als Indikator sind nach einer Mitteilung von L. A. Sarver und J. M. Kolt-hoff<sup>2)</sup> folgende Indikatorkorrekturen zu berücksichtigen:

Indikatorkorrektur für Titrationsen von Ferro-Ionen mit 0,01 oder 0,001 n-Kaliumbichromatlösung (die Korrektur ist abzuziehen für je 0,1 *ccm* Indikatorlösung):

<sup>1)</sup> Chem. Weekbl. 28, 377 (1931); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 1401 (1932). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 53, 2906 (1931).

| Zugegebenes Volumen<br>an 0,005 n-Indikator-<br>Lösung<br><i>ccm</i> | Diphenylamin<br>Normalität der $K_2Cr_2O_7$ -<br>Lösung |         | Diphenylaminsulfosäure<br>Normalität der $K_2Cr_2O_7$ -<br>Lösung |         |
|--|---|---------|---|---------|
|  | 0,01 n  | 0,001 n | 0,01 n  | 0,001 n |
| 0,02   | 0,01  | 0,21    | 0,02  | 0,21    |
| 0,04   | 0,04  | 0,41    | 0,05  | 0,44    |
| 0,10   | 0,10  | 0,95    | 0,18  | 0,93    |
| 0,20   | 0,21  | 1,90    | 0,34  | 1,85    |
| 0,30   | 0,39  | —       | 0,51  | 3,48    |
| 0,50   | 0,63  | —       | 0,75—0,90   | —       |

Verwendet: 10 *ccm* 0,01 n, bezw. 0,001 n- $Fe^{++}$ -Lösung, 10 *ccm* 25 %ige  $H_3PO_4$ -Lösung, 1,2 *ccm* konz. Schwefelsäure, 15 *ccm* Wasser und die angegebene Menge Indikatorlösung.

Indikatorkorrektur für Titrationen von Bichromat- oder Vanadat-lösungen mit 0,1 n-Ferrosulfatlösung (die Korrektur ist für je 0,1 *ccm* Indikatorlösung zuzuzählen):

| Zugegebenes<br>Volumen<br>an 0,05 m-<br>Indikator-<br>lösung<br><i>ccm</i> | Diphenylamin |            | Diphenylbenzidin |            | Diphenylamin-<br>sulfosäure |            |
|--|--------------|------------|------------------|------------|-----------------------------|------------|
|  | Bichromat    | Vanadat    | Bichromat        | Vanadat    | Bichromat                   | Vanadat    |
|  | <i>ccm</i>   | <i>ccm</i> | <i>ccm</i>       | <i>ccm</i> | <i>ccm</i>                  | <i>ccm</i> |
| 0,02   | 0,04         | 0,03       | 0,02             | 0,03       | 0,05                        | 0,03       |
| 0,04   | —            | —          | 0,04             | 0,05       | 0,13                        | 0,12       |
| 0,10   | 0,24         | 0,20       | 0,10             | 0,11       | 0,31                        | 0,30       |
| 0,20   | —            | 0,40       | 0,17             | 0,20       | 0,58                        | 0,60       |
| 0,30   | 0,63         | 0,63       | 0,24             | 0,29       | 0,95                        | 0,95       |
| 0,50   | —            | —          | 0,36             | —          | —                           | —          |

Verwendet: 10 *ccm* 0,01 n-Dichromat-, bezw. Vanadatlösung, 10 *ccm* 25 %ige  $H_3PO_4$ -Lösung, 1,2 *ccm* konz. Schwefelsäure, 15 *ccm* Wasser und die angegebene Menge Indikatorlösung.

Als günstigster Indikator erwies sich Diphenylaminsulfosäure, die einen völlig reversiblen und scharfen Umschlag zeigt.

Die Verwendung von Cerisulfat in der volumetrischen Analyse zum Einstellen von Thiosulfatlösungen haben kürzlich N. H. Furman und J. H. Wallace jr.<sup>1)</sup> beschrieben.

0,3—0,5 n-Cerisulfatlösungen in verdünnter Schwefelsäure sind ohne Änderung des Titors über 1 Jahr lang haltbar. Zur Titration von Thiosulfat werden 0,5—0,7 g des kristallisierten Salzes oder eine entsprechende Menge Lösung nebst 0,3—0,4 g Kaliumjodid und 20 *ccm* 0,2 %iger Stärkelösung mit Wasser auf 250 *ccm* aufgefüllt und mit 0,1 n-Cerisulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur auf Blaufärbung titriert.

Bestimmungen mit Natriumthiosulfat puriss. kryst. von Kahlbaum zeigten folgende Gehalte (theor. 63,71 %): 63,69, 63,82, 63,90, 63,72, 63,53, 63,82, 63,30, 63,60, 63,61, 63,38, 63,52 %  $Na_2S_2O_3$ .

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 1283 (1931).

Zur Durchführung der Methode ist der Ausschluss von Luftsauerstoff und von Ferrieisen unbedingt erforderlich.

Über vergleichende Untersuchungen der Anwendbarkeit von Cerisulfat als volumetrisches Oxydationsmittel in Gegenüberstellung zur Bichromat- und Permanganatmethode hat kürzlich R. Janssens<sup>1)</sup> berichtet. An Hand von Bestimmungen von Wasserstoff-superoxyd, Eisen, Ferrocyankalium,  $\text{Sn}^{++}$  und  $\text{Ti}^{+++}$ -Ionen ergab sich, dass die Oxydation mit Cerisulfat schneller erfolgt als mit Permanganat oder Bichromat; ferner verläuft bei der potentiometrischen Titration die Potentialkurve etwas steiler. Ebenso war in sämtlichen untersuchten Fällen der Farbumschlag des Indikators mit Cerisulfat am schärfsten.

In Fortsetzung seiner bromojodometrischen Untersuchungen<sup>2)</sup> hat J. H. van der Meulen<sup>3)</sup> folgende weitere Methoden ausgearbeitet:

a) Bromometrische Bestimmung von Chlorat in Gegenwart von Jodverbindungen.

50 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure werden mit 10 *ccm* n-Bromwasserstoffsäure, 5–45 *ccm* 0,1 n-Kaliumchloratlösung und drei Tropfen 50%iger Osmiumtetroxydlösung versetzt. Nach Erwärmen der Lösung auf 80–90° und Zugabe von 1 *ccm* Methylorange als Indikator wird mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung titriert, bis ein erneuter Zusatz des Indikators ebenfalls entfärbt wird. Daran schliesst man eine zweite Bestimmung an, bei der sofort ohne Indikator so viel Kaliumbromatlösung zugegeben wird, dass nur noch 1–2 *ccm* fehlen; jetzt wird erstmalig der Indikator zugefügt und auf Entfärbung titriert.

b) Jodometrische Bestimmung von Chlorat in Gegenwart von Jodid, Jodat und Bromat.

50 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure werden mit 10 *ccm* n-Bromwasserstoffsäure, 5–45 *ccm* 0,1 n-Kaliumchloratlösung und drei Tropfen 50%iger Osmiumtetroxydlösung versetzt. Nach Erwärmen der Lösung auf 80–90° lässt man abkühlen und titriert mit 0,1 n-Kaliumjodatlösung, bis die gelbe Färbung der Lösung nach kurzem Stehen nicht mehr verschwindet. Darauf gibt man weitere 5 *ccm* Jodatlösung und 2 *ccm* n-Kaliumjodidlösung zu, neutralisiert mit 15 *ccm* n-Kaliumbicarbonatlösung und titriert den Jodüberschuss mit arseniger Säure zurück. Die Differenz zwischen den insgesamt verbrauchten *ccm* der Lösung von arseniger Säure und den verbrauchten *ccm* der Jodatlösung ergibt die *ccm* 0,1 n-Chloratlösung. In Gegenwart von Bromaten und Jodaten müssen deren Werte hiervon in Abzug gebracht werden. 1 *ccm* 0,1 n-Lösung von arseniger Säure = 2,042 *mg*  $\text{KClO}_3$ .

c) Bromojodometrische Bestimmung von Chlorat in Abwesenheit von Jodid und Jodat.

In einem Kölbchen von 250–300 *ccm* Inhalt werden 50 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure, 10 *ccm* n-Bromwasserstoffsäure,

<sup>1)</sup> Natuurwetenschappelijk Tijdschr. **13**, 257 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 977 (1932). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrift. **86**, 468 (1931). —

<sup>3)</sup> Chem. Weekbl. **28**, 258 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 277 (1931).

4–45 *ccm* 0,1 n-Chloratlösung und 3 Tropfen 50%ige Osmiumtetroxydlösung zusammengegeben und auf dem Wasserbad auf 85–90° erwärmt. Nach Abkühlen auf etwa 50° wird solange 0,1 n-Bromatlösung zugegeben, bis eine Gelbfärbung der Lösung gerade auftritt, die nach Umschütteln nicht mehr verschwindet. Darauf setzt man 2 *ccm* n-Kaliumjodidlösung und einige Tropfen Molybdatlösung zu und titriert langsam mit 0,1 n-Bromatlösung, bis eine Rotbraunfärbung durch ausgeschiedenes Jod erkennbar wird, wofür ein Überschuss von 3–5 *ccm* Bromatlösung genügt. Das Kölbchen wird verschlossen, auf Zimmertemperatur abgekühlt, die saure Lösung mit 15 *ccm*  $\text{KHCO}_3$ -Lösung neutralisiert und das ausgeschiedene Jod mit arseniger Säure zurücktitriert. Die Differenz der verbrauchten *ccm* der Lösung von arseniger Säure und der Bromatlösung ergibt die vorhandenen *ccm* 0,1 n-Chloratlösung.

Weitere Untersuchungen von J. H. van der Meulen<sup>1)</sup> betrafen die Möglichkeit einer Oxydation von Ferro- zu Ferrerverbindungen in Gegenwart von Osmiumsäure mittels Chlorats; hierfür wurden folgende Methoden ausgearbeitet:

a) Jodometrische Bestimmung von Chloraten mit einem Ferrosalz als Reduktor und Osmiumtetroxyd als Katalysator.

50 *ccm* saure etwa 0,1 n-Ferrosulfatlösung (50 *ccm* n-Schwefelsäure je Liter Lösung), 5–40 *ccm* 0,1 n-Kaliumchloratlösung, 25 *ccm* n-Schwefelsäure und 3 Tropfen 50%ige Osmiumtetroxydlösung werden auf dem Wasserbad auf 85–90° erwärmt; die Lösung wird auf 15–20° abgekühlt und mit 0,1 n- $\text{KMnO}_4$ -Lösung titriert, bis die Lösung einen deutlichen Überschuss an  $\text{KMnO}_4$ -Lösung enthält. Nach Zugabe von 3–5 *ccm* konzentrierter Flußsäure verschwindet die gelbe Färbung der Lösung und es tritt die rote Färbung des überschüssigen Permanganats auf. Man versetzt mit weiteren 2–5 *ccm*  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, darauf mit 2 *ccm* n-Kaliumjodidlösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Die Differenz der verbrauchten *ccm* Permanganat- und Thiosulfat-Lösung ergibt die *ccm* Permanganatlösung, die für die Oxydation des übriggebliebenen Ferrosalzes erforderlich waren, woraus wiederum der Chloratgehalt der Lösung berechnet werden kann.

b) Bromojodometrische Bestimmung von Chloraten.

50 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung, 55 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 20 *ccm* n-Bromwasserstoffsäure und 3 Tropfen 50%ige Osmiumtetroxydlösung lässt man etwa 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur in einem Kölbchen stehen, fügt 15 *ccm* n-Kaliumfluoridlösung oder einige *ccm* konzentrierte Flußsäure zu, sodass das vorhandene Ferrisalz in komplexes Ferrifluorid umgesetzt wird, und versetzt nach wiederum 5 Minuten mit 2 *ccm* n-Kaliumjodidlösung und einigen Tropfen Molybdänlösung, worauf das abgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert wird. Darauf versetzt man 50 *ccm* dieser Ferrolösung mit 5–40 *ccm* 6,1 n-Kalium-

<sup>1)</sup> Chem. Weekbl. **28**, 348 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 747 (1931).



chloratlösung, 20 *ccm* n-Bromwasserstoffsäure, 3 Tropfen Osmiumtetroxydlösung, erwärmt das Ganze auf 85–90° und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Das übriggebliebene Ferrosalz oxydiert man mit überschüssiger Kaliumbromatlösung, entfernt die Ferrifärbung der Lösung mit Flußsäure, gibt 2 *ccm* n-Kaliumjodidlösung und einige Tropfen Molybdatlösung zu und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Die Differenz der verbrauchten *ccm* Kaliumbromatlösung und Thiosulfatlösung ergibt das Volumen an 0,1 n-Bromatlösung, das zur Oxydation des übriggebliebenen Ferrosalzes erforderlich war, sodass sich der Chloratgehalt daraus leicht errechnen lässt.

Die Entfärbung des Ferrisalzes lässt sich anstatt durch Flußsäure oder Alkalifluorid auch durch 25 *ccm* 25%ige Phosphorsäure bewirken.

Bei der Titration von Glutathion und anderen SH-Verbindungen mit Stärke als Indikator werden nach Untersuchungen von C. C. Lucas und E. J. King<sup>1)</sup> nur dann richtige Werte erhalten, wenn die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung im Bereich von 0–5,2 liegt. Bei einem  $p_H$ -Wert der Lösung von 5,2–7 erfolgt allmähliche, über  $p_H=7$  eine sehr rasche weitere Zunahme des Jodbindungsvermögens. Ebenso sind Temperaturen oberhalb 30° zu vermeiden.

Diese Reaktion der Oxydation von SH-Verbindungen mit überschüssigem Jod und Rücktitration des Überschusses an letzterem lässt sich auch für Thiophenol, Thiokresol und Thioglykolsäure anwenden, wobei ebenfalls der  $p_H$ -Wert der Lösung 5,2 und die Arbeitstemperatur 30° C nicht überschreiten soll. Bei SH-Verbindungen mit einer COOH-Gruppe, wie Cystein, muss man die Oxydation und Titration unterhalb 0° durchführen.

O. Tomiček und O. Pročke<sup>2)</sup> haben die Titration von Halogen-Ionen mit Quecksilbernitratlösung unter Verwendung von Nitroprussidnatrium als Indikator nachgeprüft. Die von J. M. Kolthoff<sup>3)</sup> hierbei gefundene Reaktionsverzögerung konnte bestätigt werden, und zwar nehmen die Verfasser an, dass eine gewisse Menge Quecksilber-Ionen vor der Ausfällung des Nitroprussidquecksilbers zunächst komplex gebunden wird. Die Löslichkeit des Nitroprussidquecksilbers wurde zu weniger als  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l bestimmt.

Im Anschluss daran wird gezeigt, dass diese Titration sich ebenfalls potentiometrisch durchführen lässt, wobei die oben beschriebenen Fehlermöglichkeiten wegfallen. Eine umgekehrte Titration von Quecksilber-Ionen mit Halogen-Ionen ist dagegen unmöglich. Neben den Halogen-Ionen lassen sich auch Rhodanid- und Nitroprussidnatriumlösungen mit Quecksilbernitrat potentiometrisch titrieren, nicht dagegen Cyanverbindungen.

---

<sup>1)</sup> Canad. Chem. Metallurgy **15**, 192 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2763 (1931). — <sup>2)</sup> Collect. Trav. chim. Tschécoslovaquie **3**, 116 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2486 (1931). — <sup>3)</sup> Die Maßanalyse, II, S. 251 (1928).

Destilliertes Wasser besitzt nach Messungen von E. Truog<sup>1)</sup> im Gleichgewicht mit dem Kohlensäuregehalt der Luft eine Wasserstoff-Ionen-Konzentration von  $p_H = 5,6-5,8$ . Versetzt man 5 ccm mit 5 Tropfen einer 0,04%igen Bromkresolpurpurlösung und giesst mehrfach um, so zeigt das Eintreten einer höheren Wasserstoff-Ionen-Konzentration, dass entweder das Wasser oder die Luft merkliche Mengen Ammoniak enthält.

Nach dieser Methode lässt sich z. B. der Unterschied im Ammoniakgehalt der Luft vor und nach Regen- oder Schneefall feststellen. Reines Wasser besitzt kein Pufferungsvermögen, geringe Verunreinigungen können daher bereits die Wasserstoff-Ionen-Konzentration merklich beeinflussen.

Eine maßanalytische Hilfstabelle zum Ablesen des Faktors verdünnter Normallösungen hat J. Lukács<sup>2)</sup> angegeben. Zur Berechnung des Faktors wird vorgeschlagen, bei der Einstellung von 0,02 n-, 0,01 n- oder 0,005 n-Lösungen je 2 ccm der Urtiterlösungen mit einer Mikrobürette, bei der Einstellung von 0,1 n-Lösungen 20 ccm der entsprechenden Urtiterlösung zu titrieren und den Faktor aus der nachstehenden Tabelle direkt abzulesen. Wenn z. B. mittels Mikrotitration bei der Einstellung einer Lösung 2,07 ccm verbraucht werden, bezeichnet der Faktor die Zahl, die in der Tabelle 20 und 7 entspricht (0,97), gleichfalls zeigt bei dem Verbrauch von 19,3 ccm (Makrotitration) die 19 und 3 entsprechende Zahl (1,04) den Faktor an.

Tabelle

|    | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 18 | —    | —    | —    | 1,09 | 1,09 | 1,08 | 1,08 | 1,07 | 1,06 | 1,06 |
| 19 | 1,05 | 1,05 | 1,04 | 1,04 | 1,03 | 1,03 | 1,02 | 1,02 | 1,01 | 1,01 |
| 20 | 1,00 | 1,00 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 0,98 | 0,97 | 0,97 | 0,96 | 0,96 |
| 21 | 0,95 | 0,95 | 0,94 | 0,94 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,92 | 0,92 | 1,01 |
| 22 | 0,91 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |

Zur Korrektur der Titrationswerte mit dem Faktor wird eine zweite Tabelle angeführt, die im Original eingesehen werden muss, jedoch jederzeit selbst angefertigt werden kann. Sie enthält in einer vertikalen Mittelspalte den abgelesenen Verbrauch und in der horizontalen Kopfspalte Unterteilungen für die Faktoren 0,91—0,99 und 1,01—1,09.

In theoretischen Berechnungen konnte A. L. von Muralt<sup>3)</sup> zeigen, dass die von H. S. Simms<sup>4)</sup> aufgestellten Gleichungen über die Titrationskonstanten mehrwertiger Stoffe auf das Massenwirkungsgesetz und die klassischen Dissoziationsgleichungen zurückgeführt werden können.

H. Brückner.

<sup>1)</sup> Science **74**, 633 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1270 (1932).

— <sup>2)</sup> Biochem. Ztschrift. **224**, 151 (1930). — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 3518 (1930). — <sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 1239 (1926).

**Empfindlichkeit.** In Zusammenarbeit mit Fr. Feigl hat Fr. L. Hahn<sup>1)</sup> vorgeschlagen, den Ausdruck Empfindlichkeitsgrenze oder Empfindlichkeit durch „Grenzkonzentration“ zu ersetzen. Dieser einheitliche Sprachgebrauch hat folgende Vorteile:

Der Ausdruck Empfindlichkeit bleibt der Kennzeichnung des Gesamtbildes einer Reaktion vorbehalten; eine Reaktion ist um so empfindlicher, je niedriger Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration und, bei Prüfung in Gegenwart von Fremdstoffen, das Grenzverhältnis gegenüber jedem dieser Stoffe ist. Auf welchen Teilwert der Empfindlichkeit hierbei besonderes Gewicht zu legen ist, wenn etwa von zwei zu vergleichenden Reaktionen die eine in der Erfassungsgrenze, die andere in der Grenzkonzentration günstiger ist, hängt naturgemäß von dem Zweck ab, der mit dem Nachweis verfolgt wird.

Bei Mikroreaktionen wird die Erfassungsgrenze zweckmäßig in  $\gamma$  angegeben; das Grenzverhältnis stellt definitionsgemäß eine unbenannte Zahl dar. Die Grenzkonzentration wird entweder mit der Bezeichnung  $\gamma/ccm$ , bzw.  $\gamma \cdot cm^{-3}$  versehen oder als Grenzverhältnis gegen das Lösungsmittel gedeutet. Die Angaben Grenzkonzentration =  $0,2 \gamma/ccm$  oder  $= 2 \cdot 10^{-7}$  sind danach gleichwertig und beide nicht misszuverstehen.

In einzelnen Fällen, wie z. B. bei Farbumschlägen, ist es daneben zweckmäßig, ferner die Zahl anzugeben, bei der der Ausfall der Probe nicht mehr mit Sicherheit erkannt werden kann oder bei der bei wiederholten Versuchen der Nachweis manchmal gelingt, zuweilen jedoch auch misslingt. Der Verfasser schlägt daher vor, allgemein diese zweite Angabe der ersten in Klammern anzufügen.

H. Brückner.

**Schmelzpunkte.** Die Schmelzkurven der Salzgemische von  $PbCl_2$ - $PbF_2$ ,  $PbCl_2$ - $PbO$ ,  $PbCl_2$ - $PbJ_2$ ,  $AgCl$ - $CuCl$ ,  $HgJ_2$ - $HgJ$  und  $HgJ_2$ - $CdJ_2$  haben H. Pélabon und Frau Laude<sup>2)</sup> gemessen. Aus den Ergebnissen wird mit Hilfe der van t'Hoff'schen Formel die kryoskopische Konstante von  $PbCl_2$  zu 642,64 berechnet.

Die Schmelztemperatur des Platins wurde von G. Ribaud und P. Mohr<sup>3)</sup> zu  $1762 \pm 10^\circ C$  ( $2035^\circ K$ ) festgestellt. H. Brückner.

**Zur Bestimmung der Flammengeschwindigkeit** auf photographischem Weg haben O. C. de Champfleury Ellis und H. Robinson<sup>4)</sup> eine kompensiöse Apparatur entwickelt.

Diese beruht im wesentlichen darauf, dass bei Beginn der Zündung eine mit Ausschnitten versehene Verschluss Scheibe vor einem photographischen Apparat in gleichmäßige Rotation versetzt wird und somit periodisch Momentaufnahmen erhalten werden. Die Schaltung und Auslösung erfolgt durch elektrische Kontakte. Für Einzelheiten wird auf das Original verwiesen.

H. Brückner.

**Verdampfung.** Für das Eindampfen und Trocknen von wärmeempfindlichen Substanzen ist eine Vakuumdampfheizung System

<sup>1)</sup> Mikrochemie 8, 75 (1930). — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. de France [4] 45, 488 (1929). — <sup>3)</sup> Compt. rend. 192, 37 (1931). — <sup>4)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 127, 760 (1925).

Herbert<sup>1)</sup> kürzlich<sup>2)</sup> beschrieben worden. Diese ermöglicht es, Heizdampftemperaturen von 45–95° C einzustellen, wobei infolge der Verwendung von Sattedampf eine gleich günstige Wärmeübertragung stattfindet wie bei Dampfheizung. Wenn dagegen ein mit Warmwasser geheizter Verdampfer auf diese Vakuumdampfheizung umgestellt wird, so wird eine gleiche Verdampfungsleistung in etwa  $\frac{1}{4}$  des bisherigen Zeitaufwandes erreicht. Einzelheiten sind im Original ersichtlich.

Zur Bestimmung der Komponenten von Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten, die nur schwierig identifiziert werden können, hat Lemarchands<sup>3)</sup> vorgeschlagen, deren Verdampfungswärme zu messen. Bei der Untersuchung von Äther-Alkoholgemischen wurde nach dieser Methode eine Genauigkeit bis auf 0,2% erzielt.

H. Brückner.

Die Herstellung eines neuen kieselsäurefreien Porzellans hat A. Damiens<sup>4)</sup> beschrieben. Ein Gemisch von 75% gefälltem Calciumfluorid und 25% natürlichem Flußspat mit 5–20% Wassergehalt wird unter Druck geformt und langsam bei 1000° getrocknet; dieser Presskörper wird bei 800–1300° gebrannt. Von etwa 1250° Brenntemperatur an wird die Masse gasundurchlässig und ähnelt auch in ihren sonstigen Eigenschaften dem Biskuitporzellan. Nach dem gleichen Verfahren wurden ferner gebrannte Massen aus Aluminiumfluorid und Kryolith und aus Tricalciumphosphat hergestellt.

H. Brückner.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann. L. da Rocha-Schmidt.

**Uran.** Über die volumetrische Bestimmung von Uran, Vanadin, Kupfer und Eisen in Uranerzen nach A. S. Russell<sup>5)</sup> liegt schon ein Teilbericht<sup>6)</sup> vor, der die Bestimmung des Urans neben Eisen behandelt.

Die Auflösung des fein gepulverten Erzes, die ich zweckmäßig wiederhole, findet durch Behandlung mit Königswasser statt. Man verdampft zur Trockne und entfernt Kieselsäure und Wolframsäure wie üblich. Man raucht die Lösung mit Schwefelsäure ab, nimmt mit Wasser auf und filtriert Blei- und Bariumsulfat ab. Aus dem Filtrat werden Kupfer, Arsen und Molybdän durch Schwefelwasserstoff-Fällung abgeschieden; das Filtrat hiervon wird nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs mit Permanganat versetzt, bis es eben rot ist.

Relativ reine Erze lösen sich auch schon in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure, oder können mit dem Dreifachen ihres Gewichtes an Kaliumbisulfat geschmolzen werden; die Schmelze wird dann in heissem Wasser

<sup>1)</sup> Herstellerfirma K. Herbert, Apparate- und Maschinenbau, Lahr (Baden). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **56**, 136 (1932). — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 80 (1931). — <sup>4)</sup> Compt. rend. **192**, 1235 (1931). — <sup>5)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 57 T (1926). — <sup>6)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **73**, 307 (1928).



gelöst. Ausser Arsen, Molybdän und Wolfram, die nötigenfalls abgeschieden werden, sind sonst keine störenden Körper in der Lösung enthalten, die schwefelsauer und frei von Salzsäure und Salpetersäure sein muss. Die zu bestimmenden Metalle müssen in die höchste durch Permanganat erreichbare Oxydationsstufe gebracht werden.

Die volumetrischen Bestimmungen, die der Verfasser in den mit Zinkamalgam reduzierten Erzlösungen auf die verschiedenste Art vornimmt, haben vor der gravimetrischen Bestimmung den Vorzug der Bequemlichkeit und Schnelligkeit, die Genauigkeit des Uranwertes, der aus der Differenz genommen wird, hängt aber von Zufälligkeiten ab. Die einzelnen Titrationen werden in verschiedenen Teilen derselben Lösung ausgeführt.

I. Ein Teil der Lösung wird mit konz. Schwefelsäure versetzt, bis der Gehalt daran dem einer 6 n-Lösung entspricht, dann schüttelt man die Lösung ohne Luftausschluss in einer passenden Flasche mit 3%igem Zinkamalgam, bis die Farbe des Vanado-Ions sich nicht mehr vertieft. Die reduzierte Flüssigkeit wird in einen Behälter abgegossen und dort in Berührung mit der Luft  $\frac{1}{2}$  Minute zur Oxydation des U(3) sich selbst überlassen, hierauf wird sie zusammen mit der Amalgamwaschflüssigkeit in überschüssige 0,1 n-Permanganatlösung gegossen. Das Ganze wird auf 80° C erwärmt und mit einer eingestellten U(4)-Sulfatlösung titriert, bis die Rotfärbung eben verschwunden ist. Der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch zeigt die Menge Sauerstoff an, die zur Oxydation von V(2), U(4) und Fe(2) zu V(5), U(6) und Fe(3) erforderlich ist. Der Oxydationsvorgang geht in der Reihenfolge V(2)-V(3), V(3)-V(4), dann U(4)-U(6), Fe(2)-Fe(3) und V(4)-V(5) vor sich<sup>1)</sup>. Da die Überführung des vierwertigen Vanadins in fünfwertiges in der Kälte schlecht gelingt, muss die Lösung zu diesem Zeitpunkt auf 80° C erwärmt werden. Möglicherweise lässt sich auch die Titration einfacher ausführen, indem man die Permanganatlösung in die kalte, reduzierte Lösung fließen lässt, bis Rötung eintritt, dann erwärmt und die Titration mit Permanganat bei 80° C zu Ende führt.

II. a) Die vollständig oxydierte, heisse Lösung wird mit Ammoniak so weit abgestumpft, dass sich noch kein bleibender Niederschlag bildet, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 5 g Kaliumjodid und einer Paste von frisch bereitetem Cuprojodid (als Katalysator) versetzt. Nach 3 Minuten wird das in Freiheit gesetzte Jod mit einer eingestellten Thio-sulfatlösung titriert. Da Uranyl-Ion an diesem Vorgang nicht teilnimmt, zeigt der Thiosulfatverbrauch die Umwandlung von Fe(3) zu Fe(2) und von V(5) zu V(4) an.

b) Ein zweiter Teil der Originalerzlösung wird mit Kaliumjodid in derselben Weise behandelt, hierdurch werden die Reaktionen V(5)-V(4), Cu(2)-Cu(1) und Fe(3)-Fe(2) angezeigt.

III. Zu einem zweiten Anteil der Originallösung, die nach I behandelt und völlig oxydiert wurde, gibt man heiss Phosphorsäure und einige

<sup>1)</sup> Siehe Erich Müller und A. Flath, Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 500 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 343 (1924).

Tropfen einer Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure und titriert mit einer eingestellten Ferrosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung (das Diphenylamin nimmt hier an der Reaktion teil W. M. H.). Hierdurch wird nur die Reduktion von V(5) zu V(4) angezeigt, da Uranyl- und Ferri-Ionen nicht stören. Andere, stärkere Reduktionsmittel, wie Vanado-, Titano- oder Uranosulfat können hier keine Verwendung finden, weil durch sie schon Fe(3) reduziert wird, ehe der Vorgang V(5)-V(4) beendet ist.

Aus den Resultaten von II und III, auf die gleiche Einwage bezogen, lässt sich der Gehalt an Kupfer und Vanadin und aus den Zahlen von IIa und I der Gehalt an Eisen und Uran berechnen. Beleganalysen nach dieser Ausführung zeigen im Vergleich mit gravimetrischen Bestimmungen die Brauchbarkeit der Methode.

Die Bestimmung von Uran, Kupfer und Eisen in Tobernit und Johannit gestaltet sich einfacher, weil diese Erze kein Vanadin enthalten. Durch die Titration unter I werden die Reaktionen U(4)-U(6) und Fe(2)-Fe(3) angezeigt, durch IIa — Fe(3)-Fe(2) und bei IIb Cu(2)-Cu(1) und Fe(3)-Fe(2), III fällt weg. Als Beleganalysen werden angeführt:

|  | U    | Cu   | Fe   |
|--|------|------|------|
| Tobernit volumetrisch ( $P_2O_5$ haltig) | 15,3 | 2,15 | 30,4 |
| „ gravimetrisch „                        | 15,3 | 2,12 | 30,6 |
| Pitschblende volumetrisch . . .          | 38,3 | 1,5  | 9,6  |
| „ gravimetrisch . . .                    | 38,5 | 1,5  | 9,8  |

Über die Bestimmung von Uran und Eisen in Pechblende, Thorianit, Thorit, Autunit und Phosphuranylit ist bereits berichtet worden. Zum Schluss gibt der Verfasser noch ein kurzhandiges Verfahren an, um die Oxydationsstufen des Urans in dem sogenannten schwarzen Oxyd ( $U_3O_8$ ) ohne Luftabschluss zu bestimmen. Zu etwa 0,6 g des schwarzen Oxydes gibt man 150 ccm 6 n- $H_2SO_4$ , erhitzt auf 80° C und fügt Permanganatlösung in dem Maße zu, als sich Uran zu U(4)-sulfat löst. Nach beendigter Auflösung nimmt man den  $KMnO_4$ -Überschuss mit Ferrosulfatlösung zurück. Der  $KMnO_4$ -Verbrauch entspricht dem Gehalt des Oxydes an vierwertigem Uran. Die heisse Lösung wird abgekühlt, mit Zinkamalgam reduziert und mit Permanganat titriert. Der zweite Verbrauch, vermindert um den, der dem als bekannt vorausgesetzten Eisen (Rücktitration) entspricht, dividiert durch den ersten, gibt das Atomverhältnis Gesamt-Uran zu Uran (4). Dieses ist genau 3.

Verschiedene Bestimmungs- und Trennungsmethoden des Urans sind von C. A. Pierlé<sup>1)</sup> einer Nachprüfung unterworfen, bzw. neu angegeben worden.

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 60 (1920).

Bei der Fällung des Urans mit Ammoniak und der nachfolgenden Bestimmung als  $U_3O_8$  wurde eine Uranylnitratlösung (Vol. 200 *ccm*) mit überschüssigem Ammoniak versetzt, 15 Minuten gekocht und filtriert. Der Niederschlag wurde mit einer 2%igen Ammonnitratlösung ausgewaschen, getrocknet und in einem Porzellantiegel geglüht. Die Abweichung betrug  $-0,3\text{ mg}$  bis zu  $+0,2\text{ mg}$  von der Einwage ( $0,2303\text{ g } U_3O_8$ ). Die Befürchtung, dass der Uranniederschlag beim Glühen an der Luft nicht die konstante Zusammensetzung  $U_3O_8$  bekäme, ist somit hinfällig.

Die Fällung des Urans als Phosphat gibt zu hohe Resultate, wenn sie mit Alkaliphosphat ausgeführt wird. Das Uranylhydrophosphat hält das Alkali hartnäckig zurück und ist auch schwer filtrierbar. Natriumammoniumphosphat als Fällungsmittel gibt bei Gegenwart von Natriumthiosulfat einen Niederschlag, der leicht zu filtrieren und auszuwaschen, aber wegen seiner hygroskopischen Beschaffenheit beim Glühen schwer konstant zu erhalten ist. Bei Verwendung von Ammoniumdihydrophosphat soll der entstehende Niederschlag nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen krystallinische Beschaffenheit annehmen und ebenso zu behandeln sein wie Ammoniumuranat. Bei der Nachprüfung besaß der Niederschlag jedoch die Neigung, durchs Filter zu gehen, und erwies sich beim Glühen hygroskopischer als Calciumoxyd. Bei Anwendung von je  $0,2303\text{ g } U_3O_8$  wurden Auswagen erhalten, die in einem Fall  $0,3\text{ mg}$  unter und in den fünf übrigen Fällen  $0,4$  bis  $0,8\text{ mg}$  über der berechneten Auswage von  $0,2928\text{ g } (UO_2)_2P_2O_7$  lagen.

Zur Trennung des Urans von den Alkalien und alkalischen Erden ist gelbes Ammonsulfid empfohlen worden und bei Zusatz von Ammoncarbonat, in dem sich das Uranylsulfid löst, auch zur Trennung von den Metallen, deren Sulfide in dem Fällungsgemisch unlöslich sind. Die geringe Löslichkeit des Uransulfids in Ammonsulfid wird durch längeres Kochen beseitigt.

Heisse Lösungen von Uranylnitrat wurden schwach essigsauer gemacht, mit einem geringen Überschuss von frisch bereitetem Ammoniumpolysulfid versetzt und 1 Stunde lang gekocht. Sobald sich der schwarze, körnige Niederschlag abgesetzt hatte, wurde noch heiss filtriert, mit einer 2%igen heissen Ammonnitratlösung ausgewaschen, getrocknet und an der Luft geglüht. Der über einem guten Mékerbrenner erhaltene Glührückstand war dunkler als der aus Ammonuranat erhaltene, und die Auswagen waren um  $1,6$  bis  $3,1\text{ mg}$  höher als das berechnete Uranoxyduloxyd ( $U_3O_8$ ) von  $0,23$  bis  $0,25\text{ g}$ . Bei der Prüfung enthielten alle Auswagen Schwefelsäure, die aus der Oxydation des Sulfidschwefels stammte und selbst durch starkes Glühen nicht ausgetrieben werden konnte.

Die volumetrische Bestimmung des Urans mit Permanganat nach vorausgegangener Reduktion mit Zink zur vierwertigen Stufe wurde verschiedentlich kritisiert, weil auch Überreduktion festgestellt worden war. So z. B., wenn die beim Durchlaufen eines Jonesreduktors reduzierte Uranlösung in einen Kolben floss, der etwas festes Natriumcarbonat

enthält. Durch die entstehende Kohlendioxydatmosphäre wurde eine Wiederoxydation des überreduzierten Urananteils verhindert. Lässt man aber die reduzierte Uranlösung in Berührung mit der Luft in das Titrationsgefäss laufen, so soll das Uran in vierwertigem Zustand zur Titration gelangen.

Pierlé verwendete einen Jonesreduktor, der mit amalgamiertem Zink bestimmter Korngrösse (etwa 0,85 mm Durchmesser) in einer Schicht von 38 cm Höhe und 22 mm Durchmesser gefüllt war. Der Reduktor war mit einer Saugflasche verbunden, die 1 g festes Natriumcarbonat enthielt. Zu diesem liess man zuerst eine Füllung des Reduktors mit heisser Schwefelsäure (1:6) fliessen und dann durch den Reduktor unter gelindem Saugen die heisse Uranylsulfatlösung, die in 150 ccm Volumen dieselbe Schwefelsäurekonzentration (1:6) aufwies. Der Reduktor wurde zuerst mit der heissen verdünnten Schwefelsäure ausgewaschen und dann mit reinem heissen Wasser, bis das Volumen der Flüssigkeit in der Saugflasche 500 ccm betrug. Bei sofortiger Titration in der Saugflasche wurden ausnahmslos hohe Resultate erhalten. Es hatte also eine Überreduktion, kenntlich ausserdem an der rotbraunen Farbe der sonst grünen Uransulfatlösung, und keine Wiederoxydation stattgefunden.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche befand sich kein Natriumcarbonat in der Saugflasche, und der Inhalt derselben wurde vor der Titration durch die Luft verschieden oft in das Gefäss gegossen, in welchem titriert wurde. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte angegeben.

| Reduktions-<br>zeit<br>Minuten | Anzahl<br>des<br>Umgiessens | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |          |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------|
|                                |                             | vorhanden                     | gefunden |
| 20                             | 1                           | 0,2303                        | 0,2704   |
| 30                             | 1                           | „                             | 0,2670   |
| 45                             | 1 langsam                   | „                             | 0,2431   |
| 30                             | 1 „                         | „                             | 0,2457   |
| 20                             | 2                           | „                             | 0,2323   |
| 20                             | 2                           | „                             | 0,2332   |
| 24                             | 1                           | „                             | 0,2546   |
| 25                             | 1 langsam                   | „                             | 0,2340   |
| 25                             | 4 schnell                   | „                             | 0,2329   |
| 20                             | 6                           | „                             | 0,2316   |
| 15                             | 8                           | „                             | 0,2316   |
| 15                             | 5                           | „                             | 0,2316   |
| 25                             | 6                           | 0,2490                        | 0,2440   |
| 25                             | 5                           | „                             | 0,2457   |
| 30                             | 4                           | „                             | 0,2502   |
| 25                             | 4                           | „                             | 0,2502   |
| 15                             | 5                           | „                             | 0,2505   |
| 20                             | 5                           | „                             | 0,2507   |



Wenn man mit einer verdünnteren Permanganatlösung titrierte oder die Lösungen durch Glaswolle filtrierte, ergaben sich dieselben abweichenden Resultate.

Um festzustellen, ob die Überreduktion nur bis zu einem bestimmten Punkt geht, änderte Pierlé seine Reduktionsvorrichtung so, dass die reduzierte Lösung direkt in eine Kohlendioxydatmosphäre einfluss und auch unter Luftabschluss titriert werden konnte. Zu diesem Zweck trug das Titrationsgefäß einen vierfach durchbohrten Stopfen, in dessen Durchbohrungen der Jonesreduktor, ein Tropftrichter, sowie eine Ein- und Ableitungsröhre führten, durch welche Kohlendioxyd durchgeleitet wurde. Zu der reduzierten Uranlösung wurde durch den Tropftrichter eine entsprechende Menge Permanganatlösung gegeben, deren Überschuss mit Natriumoxalatlösung zurückgemessen wurde. Die Säurekonzentration war wieder 1:6 und das Volumen der Flüssigkeit bei der Titration 500 ccm.

Die Resultate waren:

| Reduktions-<br>zeit<br>Minuten | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |          |
|--------------------------------|-------------------------------|----------|
|                                | vorhanden                     | gefunden |
| 20                             | 0,2518                        | 0,2716   |
| 20                             | „                             | 0,2792   |
| 25                             | „                             | 0,2946   |
| 27                             | „                             | 0,2757   |
| 25                             | „                             | 0,2840   |
| 12                             | „                             | 0,3162   |

Es findet also eine Überreduktion statt unter die vierwertige, aber nicht bis zur dreiwertigen Stufe. Eine bestimmte Wertigkeitsstufe des Urans kann bei Benutzung des Jonesreduktors zur Reduktion einer Uranyllösung nicht erreicht werden.

Das gleiche wie vorher gilt für die Benutzung von metallischem Magnesium zur Reduktion und in noch stärkerem Maß für Natriumamalgam. Organische Körper, wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton erzeugten nur eine ganz geringe oder gar keine Reduktion, genau wie verschiedene photographische Entwickler und Hydrazin, während Hydroxylamin Uranlösungen wohl reduzierte, aber nicht in gleichbleibender Menge.

Die Trennung des Urans von Vanadin wurde schon auf verschiedene Weise ausgeführt. Beim Eindampfen der salpetersauren Lösung beider Metalle mit viel Salpetersäure und Extraktion des Abdampfrückstandes mit einer warmen verdünnten Lösung von Ammonnitrat gelingt es nicht, die unlöslich gewordene Vanadinsäure uranfrei zu bekommen. Man kann auch das Vanadin mit Mercuronitrat ausfällen und im Filtrat das Uran bestimmen, nachdem das überschüssige Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt worden ist; das Uran lässt sich dann

mit Mercurioxyd abscheiden, wodurch z. B. auch eine Trennung von den Alkalien und den alkalischen Erden erzielt wird. Die Trennung gelingt nicht, wenn versucht wird, das Uran mit Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat von der Vanadinsäure zu trennen, weil in diesem Fall die Abscheidung des Urans unvollständig ist.

Aussicht auf eine erfolgreiche Trennung bot jedoch die Löslichkeit von Uranylнитrat in Äther. Wird eine Uranylнитratlösung bei Wasserbadtemperatur zur Trockne verdampft, so wird ein Teil des Uranylнитrats wasserunlöslich unter Bildung von  $\text{UO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ , bei Zusatz einer geringen Menge Salpetersäure ist der Abdampfdruckstand jedoch ganz ätherlöslich. Die Trennung wurde in einem gewöhnlichen Soxhlet-extraktionsapparat ausgeführt. Die zu untersuchende Lösung von Uranylнитrat, Natriumvanadat und Salpetersäure wurde in einem entsprechend grossen Glasschiffchen eingedampft; den trocknen Rückstand befeuchtete man mit  $2\frac{1}{2}$  *ccm* Salpetersäure und brachte ihn in dem Schiffchen in die Papierhülse des Soxhletapparates, wo er dreimal mit wasserfreiem Äther ausgezogen wurde. Nach abermaligem Zusatz derselben Menge Salpetersäure wurde die Extraktion zu Ende geführt. Bei Anwendung von Uran, entsprechend je 0,2996 g  $\text{U}_3\text{O}_8$ , und Vanadin, entsprechend je 0,1000 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ , zeigten die erhaltenen Resultate für  $\text{U}_3\text{O}_8$  eine Abweichung von  $-1,4$  mg bis zu  $+0,9$  mg  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Auch die Trennung des Urans von Molybdän und Wolfram kann durch Extraktion mit Äther ausgeführt werden in derselben Weise wie die vorige Trennung, dabei werden die Lösungen von Uranylнитrat, Ammoniummolybdat, bzw. Natriumwolframat und Salpetersäure zur Trockne verdampft und mit Äther extrahiert. Die Beleganalysen zeigen bei der Trennung des Urans vom Molybdän Zahlen, die sich um  $-0,9$  bis zu  $+0,4$  mg  $\text{U}_3\text{O}_8$  von der angewendeten Menge von 0,2490 g entfernen, 0,1000 g  $\text{MoO}_3$  war daneben anwesend. Die Trennung des Urans vom Wolfram geht besser, hier ist die Abweichung der gefundenen Menge  $\text{U}_3\text{O}_8$  von der angewendeten von 0,2507 g (bei 0,1580 g  $\text{WO}_3$ ) nur  $-0,6$  bis zu  $+0,2$  mg  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Uran kann auch von Vanadin durch Extraktion des Trockenrückstandes mit Eisessig und etwas konz. Salpetersäure getrennt werden. Der basisch gewordene Eindampfdruckstand einer Uranylнитratlösung ist bei der Trennung von Vanadin nicht restlos in Äther, in reinem Eisessig aber überhaupt nicht löslich, er wird dies aber, wenn er vorher mit etwas Salpetersäure befeuchtet wird. Vanadinpentoxyd, das man erhält, wenn man eine Lösung von Natriummetavanadat mit Salpetersäure zur Trockne eindampft, ist in kaltem wie heissem Eisessig unlöslich, desgleichen in 90%iger Essigsäure, auch wenn sie eine Spur Salpetersäure enthält. 80%ige heisse oder kalte Essigsäure löst für sich allein auch kein Vanadinpentoxyd, vermischt mit konz. Salpetersäure (D 1,42) im Verhältnis 20:1, in der Kälte ebenso nicht, wohl aber etwas in Kochhitze. 60%ige Essigsäure löst kalt nichts, warm aber eine ziemliche Menge  $\text{V}_2\text{O}_5$ , genau wie 50%ige Essigsäure schon in der Kälte. Am besten bewährte sich bei der Extraktion des Trockenrückstandes einer Lösung von Uranylнитrat,

Natriummetavanadat und Salpetersäure ein Gemisch von Eisessig und Salpetersäure (D 1,42) im Verhältnis von 100 zu 5 *ccm*. Damit wurden bei der Trennung von je 0,2518 *g*  $U_3O_8$  und 0,2000 *g*  $V_2O_5$  0,2516 bis 0,2522 *g*  $U_3O_8$  wiedergefunden.

In Gegenwart von Ameisensäure lässt sich das vierwertige Uran nach C. Ouellet<sup>1)</sup> mit ziemlicher Genauigkeit durch Titration mit Permanganat bestimmen.

In uranhaltigen photochemischen Lösungen befinden sich vierwertiges und sechswertiges Uran neben 2 n-Schwefelsäure und n-Ameisensäure. Zur Bestimmung von U (4) kann man nach E. C. Hatt<sup>2)</sup> das ganze Uran aus 10 *ccm* der Lösung durch Zusatz von 100 *ccm* 0,2 n-Ammonacetat- und 50 *ccm* 0,1 n-Trinatriumphosphatlösung ausfällen. Der alles Uran enthaltende Niederschlag wird von der Ameisensäure durch Filtrieren und zweimaliges Waschen mit 50 *ccm* 0,2 n-Ammonacetatlösung befreit, dann in Schwefelsäure (1:5) aufgelöst und dreimal mit je 20 *ccm* derselben Säure nachgewaschen. Im Filtrat titriert man das im vierwertigen Zustand vorhandene Uran mit 0,01 n-Permanganatlösung, die ganze Operation geschieht in einer Atmosphäre von Wasserstoff, um eine Oxydation von U (4) zu verhindern.

Denselben Zweck erfüllt aber auch ein Zusatz von Chlor-Ion, das z. B. auch die Unempfindlichkeit des Uranylformiats erhöht. Titriert man gleiche Teile einer mit Zink reduzierten Uranylsulfatlösung nebeneinander mit und ohne Zusatz von Kaliumchlorid mit 0,01 n- $KMnO_4$ -Lösung, so kann man die durch die Zeitdauer beeinflusste Wirkung des KCl-Zusatzes beobachten. Ouellet gibt dazu folgende Zahlen an:

| Nach<br>Stunden | ccm 0,01 n- $KMnO_4$ -Lösg. |         | Nach<br>Stunden | ccm 0,01 n- $KMnO_4$ -Lösg. |         |
|-----------------|-----------------------------|---------|-----------------|-----------------------------|---------|
|                 | ohne KCl                    | mit KCl |                 | ohne KCl                    | mit KCl |
| 0,0             | 9,6                         | 9,6     | 0,1             | 21,0                        | 22,0    |
| 0,3             | 7,2                         | —       | 1,0             | 19,6                        | —       |
| 2,0             | —                           | 9,6     | 1,3             | —                           | 21,9    |
| 3,0             | 6,1                         | —       | 24              | 13,7                        | 20,1    |
| 24              | 0,6                         | 6,3     | 30              | 11,0                        | 20,3    |
| 71              | 0,4                         | —       | 47              | 8,6                         | —       |
| 75              | —                           | 1,9     |                 |                             |         |

Die Lösungen standen bis zur Titration an der freien Luft.

Beim Gebrauch von KCl tritt jedoch der bekannte Übelstand auf, dass Cl-Ion mit  $KMnO_4$  reagiert. Man kann dies durch Zusatz von Manganosulfat verhindern, dessen  $Mn^{++}$ -Farbe aber wieder den Endpunkt bei der Titration mit der schwachen 0,01 n-Permanganatlösung schlecht erkennen lässt; besser aber verdrängt man das Cl'-Ion, indem man den

<sup>1)</sup> Helv. Chimica Acta 14, 967 (1931). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. 92, 513 (1916/17).

Niederschlag zuletzt einmal mit einer Phosphat-Ion enthaltenden Lösung auswäscht. Bei der Wiederauflösung des Niederschlages und der Titration fehlt zwar jetzt das Oxydationsverhinderungsmittel, aber alles kann so schnell ausgeführt werden, dass die Fehler nicht zu gross werden.

Bei der praktischen Ausführung der U(4)-Bestimmung fügt man also zu den zu untersuchenden Lösungen und den ersten Waschflüssigkeiten etwas 0,01 m-KCl-Lösung und setzt beim letzten Auswaschen zu der Ammonacetatlösung etwas 0,01 m- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lösung zu.

Man kann Uran (4) aber auch direkt titrieren, ohne die Ameisensäure zu entfernen, die in kalter Lösung nur sehr langsam von Permanganat oxydiert wird. Man muss aber hierbei eine Korrektur anbringen für den  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch, der durch die Einwirkung der Ameisensäure bedingt wird. Dieser Mehrverbrauch steigt mit zunehmender Ameisensäurekonzentration und verlängerter Zeitdauer; die nachfolgenden Zahlen bestätigen dies.

| Filtrierte Lösungen von (titriert mit 0,01 n- $\text{KMnO}_4$ -Lösung):                   |     |     |     |   |      |      |     |
|---|-----|-----|-----|---|------|------|-----|
| 0,1 n- $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ; 0,2 n- $\text{HCOOH}$ ;<br>2 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ |     |     |     | 0,1 n- $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ; n- $\text{HCOOH}$ ;<br>2 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ |      |      |     |
| Stunden   | x*) | y*) | z*) | Stunden   | x*)  | y*)  | z*) |
| 6,7   | 1,6 | 1,4 | 0,2 | 5,0   | 2,9  | 2,3  | 0,6 |
| 14,2  | 2,6 | 2,2 | 0,4 | 5,7   | 3,0  | 2,3  | 0,7 |
| 17,0  | 3,1 | 2,7 | 0,4 | 22,5  | 9,1  | 7,0  | 2,1 |
| 23,2  | 4,2 | 3,6 | 0,6 | 41,5  | 16,5 | 12,9 | 3,6 |
|   |     |     |     | 47,0  | 17,2 | 13,3 | 3,9 |

\*) x =  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch für U(4) +  $\text{HCOOH}$ , y = für U(4) allein und z = die Differenz zwischen beiden Titrationen.

Bezüglich der Oxydation der Ameisensäure hat P. F. Büchi<sup>1)</sup> ähnliches festgestellt. Er findet unter anderem, dass die Menge der durch Induktion oxydierten Ameisensäure steigt mit zunehmender H-Ionenkonzentration und sinkt bei Anwesenheit von Mangansulfat, dasselbe Verhalten wie das des Cl-Ions bei der Titration von  $\text{Fe}^{++}$  mit Permanganat.

Aus obigem ist zu ersehen, dass man bei Anwendung eines Antioxydantes Uran(4) an freier Luft im vorliegenden Fall titrieren und dass man auch die direkte Titration von Uran bei Anwesenheit von Ameisensäure ausführen kann, wenn man keine allzu grossen Ansprüche an die Genauigkeit stellt.

O. Koblic<sup>2)</sup> titriert vierwertiges Uran mit Permanganat nach erfolgter Reduktion der Uranylösung mit metallischem Blei.

0,5 g  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  werden mit 2 g reinem Blei und 25 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) in einem 500 ccm fassenden Kolben im Kohlendioxydstrom

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. **111**, 282 (1924). — <sup>2)</sup> Chemické Listy **19**, 1 (1925); durch Chem. Zentrbl. **96**, II, 674 (1925).



etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Inzwischen erwärmt man 300 ccm Wasser, setzt 50 ccm Schwefelsäure (1:4) und 15 ccm 10%ige Mangansulfatlösung zu und giesst dies warme Gemisch in die etwas abgekühlte, reduzierte Uranlösung, worauf mit 0,1 n-Permanganatlösung (bei etwa 70° C) bis rot titriert wird. Ausgeschiedenes Bleisulfat stört nicht (das unverbrauchte metallische Blei muss aber wohl vor der Titration entfernt werden W. M. H.). Lösung und Reduktion vollziehen sich folgendermaßen:

Lösung:



Reduktion:



Die potentiometrische Titration des Urans mit Permanganat untersuchte A. Luyckx<sup>1)</sup> durch Verfolgung des Verlaufs der elektrolytischen Reduktion des Urans und deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Säurekonzentration durch Messung der Spannung eines in den Katholyten tauchenden Platindrahtes gegen eine Normal-Kalomel-elektrode. Ferner erforschte er potentiometrisch den Oxydationsvorgang bei der Titration reduzierter Lösungen mit Permanganat. Seine Versuche zeigten, dass U(3) und U(6) unter gewissen Bedingungen nebeneinander bestehen können. Bei der elektrolytischen Reduktion wird bei einem Potentialminimum ebensoviel U(3) gebildet, wie durch U(6) zu U(4) oxydiert wird.

Das Gleichgewicht ist abhängig von der H-Tension und der Säurekonzentration. Je tiefer die Temperatur und je höher die Säurekonzentration und Überspannung (glatte Elektrode) sind, um so grösser ist die Bildung von U(3). Auch reduziert eine Blei-Zinkamalgamelektrode wirksamer als eine Bleielektrode. Bei der Oxydation (Titration mit  $\text{KMnO}_4$ ) wird unter gewissen Bedingungen schon U(6) gebildet, wenn noch nicht alles U(3) zu U(4) oxydiert ist. Der Verfasser schlägt vor, die Reduktion von 0,2 g  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  bei 80° C, einer Spannung von 1 Amp. und einer Säurekonzentration von 2% vorzunehmen und die Titration mit Permanganat bei derselben Temperatur und geringer Säurekonzentration auszuführen.

Bei der elektrometrischen Titration des Urans mit Cerisulfat macht man von der Tatsache Gebrauch, die auch die Titration mit Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat ermöglicht, dass das Potentiometer bei genügender Reduktion des vorhandenen Urans mehrere Reaktionsendpunkte anzeigt. Der erste tritt auf, wenn alles vorhandene U(3) zu U(4) oxydiert ist, der zweite Endpunkt markiert die vollständige Oxydation von U(4) zu U(6), und bei Gegenwart von Eisen zeigt noch ein dritter Endpunkt die beendigte Oxydation des zweiwertigen Eisens an. Die Titrationsen werden jedoch erst genau, wenn man bei bestimmter Säurekonzentration und in indifferenten Atmosphäre arbeitet, wie dies D. T. Ewing und Mabel Wilson<sup>2)</sup> getan haben.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. Belg. **40**, 269 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2761 (1931). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2105 (1931).

Bei den einschlägigen Versuchen wurde ein 400 *ccm* fassendes Gefäß verwendet, das mit einem sechsfach durchbohrten breiten Korkstopfen verschlossen war. Durch die Öffnungen führten eine Bürette, der Zinkreduktor, ein mechanischer Rührer, ein Gasleitungsrohr für das indifferente Gas und zwei Elektroden, die aus einer 0,1 n-Kalomelhalbzelle und einem dünnen blanken Platindraht bestanden. Von Lösungen wurde gebraucht:

1. Eine bei 25° C 0,05326 n-Cerisulfatlösung, hergestellt nach H. H. Willard und Philena Young<sup>1)</sup>; 2. eine Uranlösung, enthaltend 28,283 g Uranylacetat und 9,8 g Schwefelsäure in 2 l; 3. eine gegen die Cerisulfatlösung eingestellte schwefelsaure 0,1041 n-Lösung von Ferroammoniumsulfat. Die Cerisulfatlösung war gegen Natriumoxalat eingestellt und der Gehalt der Uranlösung wurde durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes zu 0,07113 n ermittelt. Das Potentiometer hatte ½ mV Einteilung.

Die ersten mit Uranylacetat ausgeführten Versuche misslangen, der zweite Endpunkt war schlecht festzulegen, die Resultate waren zu niedrig. Zur Entfernung der wahrscheinlich störenden Essigsäure wurden deshalb je 30 *ccm* Uranlösung mit 1,06 *ccm* konz. Schwefelsäure zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde mit 50 *ccm* Wasser aufgenommen und bis nahe zum Kochen erhitzt; diese Lösung wurde dann mit Stickstoff oder Kohlendioxyd durch einen 50 *ccm*-Zinkreduktor gedrückt. Nachgewaschen wurde mit 2%iger Schwefelsäure, bis das Volumen der Lösung im Titrationsgefäß 100 *ccm* betrug; dann wurde noch warm mit der Cerisulfatlösung titriert. Die ganze Arbeit erfolgte in inerter Atmosphäre.

Der erste Endpunkt wurde ziemlich langsam nach Verbrauch von etwa 3 *ccm* Cerlösung erreicht, abgelesen wurde immer erst einige Minuten nach jedem Zusatz. Hiernach konnte die Cerlösung schneller wie vorher bis nahe an den zweiten Endpunkt zugelassen werden, wo dann die Ablesungen sehr sorgsam wie bei jeder anderen Titration mit Cerisulfatlösung vorgenommen werden mussten. Die Differenz zwischen den beiden Gleichgewichtsmessungen stellte den dem vorhandenen Uran entsprechenden Verbrauch an Cerisulfatlösung dar. Im Mittel von sieben Versuchen unter Anwendung von je 29,85 *ccm* Uranlösung wurden verbraucht 39,83 bis 39,98 *ccm* Cerlösung, im Mittel 39,87 *ccm*; berechnet waren 39,86 *ccm*.

Die Farbe der frisch reduzierten Uranlösung, die dunkelolivgrün und schwach opaleszierend war, deutete auf Reduktion unter den U(4)-Zustand hin, bei Zusatz von Cerlösung wurde die Farbe allmählich heller und am ersten Endpunkt rein hellgrün. Bei der Oxydation wurde die Farbe schwächer und am zweiten Endpunkt war die Lösung grüngelb gefärbt.

Der Verlauf der Titrationsen dieser, wie der nachfolgenden Versuchsreihen ist in der graphischen Skizze (Abb. 26, S. 384) wiedergegeben. Mit dem Bruchteil eines Tropfens Cerlösung wurde die beginnende Oxydation von U(4) angezeigt. Bei höheren Säurekonzentrationen (6,15 und 30 Volum-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 79, 361 (1930).

prozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), aber gleichbleibendem Volumen verliefen die Titrationen in gleicher Weise wie vorher, nur musste bei steigendem Säuregehalt entsprechend länger mit den Ablesungen gewartet werden.

Die Titrationen können auch in salzsaurer Lösung vorgenommen werden, ohne die Essigsäure zu verjagen. Die Versuche fanden statt bei einer Konzentration von 2,4 und 6 m-Salzsäure und bei einer solchen, die von 2 m-Salzsäure nach dem ersten Endpunkt auf 4 m erhöht wurde. In allen Fällen wurden 30 ccm der Uranlösung mit der Hälfte der erforderlichen Säure versetzt, zum Sieden erhitzt und durch den Reduktor gebracht. Nachgewaschen wurde mit dem Rest der Säure und Wasser bis zu einem Volumen von 100 ccm. In allen Fällen fand eine stärkere Reduktion des Urans statt als in schwefelsaurer Lösung, die reduzierten Lösungen waren dunkelrotbraun und trüb, hellten aber auf Zusatz von Cerisulfatlösung auf; die Farbänderung war dann dieselbe wie in schwefelsaurer Lösung.

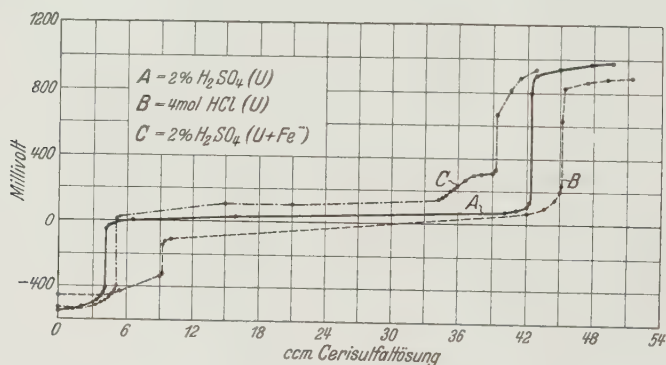


Abb. 26.

In keinem Fall war die Titration in salzsaurer Lösung ebenso zufriedenstellend, wie die in 2%iger schwefelsaurer Lösung, denn diese beiden Säuren wirkten ganz verschieden in bezug auf die Potentialänderung bei den Endpunkten und die Zeit, die zur Erreichung eines konstanten Potentials erforderlich war. Bei den Titrationen mit 4 m-Salzsäure betrug z. B. der Voltsprung bei dem ersten Endpunkt ungefähr 100 mV, beim zweiten 450 mV, in schwefelsaurer Lösung dagegen 400, bzw. 675 mV. Bei allen Titrationen in salzsaurer Lösung war ausserdem der Endpunkt zu undeutlich, um ihn praktisch zu verwerten. In der 2 m-HCl-Lösung lag der erste Endpunkt bei etwa 400 mV, in der 4 m-Lösung bei 100 bis 200 mV und in der 6 m-Lösung bei 50 bis 75 mV. Mit steigender HCl-Konzentration nahm auch die Zeitdauer zur Erreichung der Endpunkte zu, genau wie bei den Titrationen in schwefelsaurer Lösung, bei welchen aber die Erkennung des Endpunktes nicht so schwierig war. Das Gegenteil war aber der Fall beim zweiten Endpunkt, der mit steigender HCl-Konzentration schärfer und schneller eintrat als in den schwefelsauren Lösungen. Der Voltsprung betrug

bei 2 m-HCl-Lösung 300 bis 400 mV, bei 4 m-Lösung 400 bis 500 mV (und schneller) und bei 6 m-Lösung 600 mV (und schneller). Als beste HCl-Konzentration erwies sich eine 2 m-Lösung bis zur Erreichung des ersten Endpunktes und dann eine etwa 4 m-Lösung bis zum zweiten Endpunkt.

Einige Titrationen in 2% Schwefelsäure enthaltender Lösung wurden auch ausgeführt mit je 30 *ccm* der Uranlösung, die wie üblich vorbereitet und reduziert wurde; vor dem Waschen wurden aber noch 5 *ccm* Ferroammonsulfatlösung zugegeben; dann wurde wieder ausgewaschen auf 100 *ccm* Volumen. Bei der Titration wurden jetzt drei Endpunkte erhalten, wie das schon weiter oben (S. 382) erwähnt wurde. Die Spanne zwischen dem ersten und zweiten Endpunkt war gleich derjenigen bei der Titration ohne  $\text{Fe}^{++}$ -Zusatz und die Differenz zwischen dem zweiten und dritten Endpunkt gab fast genau die zur Oxydation des vorhandenen zweiwertigen Eisens erforderliche Menge Cerisulfatlösung an.

Zur Titration des Urans mit Cerisulfat eignet sich nach den angeführten Versuchen am besten eine 2% Schwefelsäure enthaltende Lösung. Es werden dabei zufriedenstellende und besser übereinstimmende Resultate erhalten, denn die Endpunkte sind schärfer zu erkennen und werden schneller erreicht als bei der Titration salzsaurer Lösungen, für die eine Konzentration von 2 m-HCl für den ersten und darauf etwa 4 m-HCl bis zum zweiten Endpunkt die besten Resultate gibt. Arbeiten in einer indifferenten Atmosphäre ist zum Gelingen der Titrationen unbedingt erforderlich.

N. H. Furman und I. C. Schoonover<sup>1)</sup> titrieren Uran ebenfalls mit Cerisulfat, reduzieren aber kalt, gestützt u. a. auf die Forschungsergebnisse von G. E. F. Lundell und H. B. Knowles<sup>2)</sup>, aus denen hervorgeht, dass bei der Reduktion in kalter Lösung ebenfalls ein Teil des Urans bis zu U(3) reduziert wird. Durch wenige Minuten währendes Durchblasen von Luft wird das dreiwertige Uran glatt zur vierwertigen Stufe oxydiert, aber kaum darüber, in warmer Lösung wird aber U(4) durch Lufteinwirkung leicht noch weiter oxydiert.

Die geringe Menge Eisen, die vor beendigter Oxydation des dreiwertigen Urans in die Lösung eingebracht wird, ist bedeutungslos, denn das dreiwertige Eisen wird auf Kosten des Urans reduziert. Der Cerisulfatverbrauch zwischen dem ersten und dritten Endpunkt entspricht genau dem vorhandenen U(4), es ist aber grundsätzlich besser, das U(3) vor der Titration mit Cerisulfat durch Lufteinwirkung zu oxydieren. Bei der nacheinander folgenden Bestimmung von Uran und Eisen darf jedoch eine eisenhaltige, aus rohem Cerioxyd bereitete Cerisulfatlösung nicht verwendet werden.

Potentiometrisch konnten kaum übereinstimmende Resultate erhalten werden, wenn der Seitenteil einer gesättigten Kalomel-Halbzelle direkt in die reduzierte Lösung tauchte; gut war jedoch die Verwendung einer Sulfat-Halbzelle mit einer Brücke aus gesättigtem Kaliumsulfat.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2561 (1931). — <sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. **16**, 723 (1924); vergl. auch diese Ztschrift **68**, 307 (1926).



Als Titrationsgefäß diente ein 250 *ccm* fassender Extraktionskolben, der einen sechsfach durchbohrten Gummistopfen trug. In den einzelnen Durchbohrungen sassen Glasröhren fest, durch welche, mit diesen durch ein Kautschukstück verbunden, je ein Gasleitungsrohr mit verstellbarer Elektrode, ein Jonesreduktor mit Vorrichtung zum Durchleiten von Kohlendioxyd, ein elektrisch betriebener Glasrührer, eine Bürette, die Elektrodensalzbrücke und ein Thermometer führten. Wenn die Differentialmethode ausgeführt wurde, musste die Salzbrücke durch eine in einer Glasröhre befindliche geschützte Platinelektrode ersetzt werden. Diese Glasröhre trug einen seitlichen Ansatz zum Abschliessen mit  $\text{CO}_2$ .

Bei den, unter Verwendung einer Uranylacetatlösung von bekanntem Gehalt, ausgeführten Versuchen wurde zuerst, wenn ohne Luftabschluss bei 80 bis 90° C gearbeitet wurde, zu wenig Uran gefunden. Eine Erwärmung erwies sich somit als schädlich und auch unnötig, denn eine bei Zimmertemperatur reduzierte Lösung zeigte die charakteristische Farbe und auch das niedrige Potential einer Mischlösung von U(3) und U(4). Unter Durchleiten von Luft und Rühren wurde das dreiwertige Uran oxydiert. Nach längstens 5 Minuten war alles U(3) oxydiert und die Beendigung der Oxydation durch einen scharfen Sprung (0,1 V) des Potentials der Platinelektrode gegen die Bezugselektrode erkennbar.

Beim Gebrauch des Systems Platinelektrode gegen n-Kalomel-elektrode wurden wohl unter sich übereinstimmende, aber zu hohe Resultate erhalten, wenn unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde. Bei Veränderung der Bedingungen oder der Uranmenge treten aber Differenzen auf, die wohl auf die Wirkung des gesättigten Kaliumchlorids zurückzuführen sind und wahrscheinlich vermieden werden können, wenn nur mit n- oder 0,1 n-Kaliumchloridlösung gearbeitet wird. Ein Platin-Wolfram-Elektrodensystem zeigte die Beendigung der Titration des dreiwertigen Urans nicht an, aber um so besser die zwei anderen Endpunkte U(4)-U(6) und Fe(2)-Fe(3).

Die Verfasser versuchten auch diejenige Menge Uran prozentual festzustellen, die unter die vierwertige Stufe reduziert wird. Die Versuche erfolgten deshalb unter Luftabschluss. Abgemessene Mengen einer Uranyllösung, die 2 Vol.-% konz. Schwefelsäure enthielt, wurden unter Kohlendioxyddruck bei gewöhnlicher Temperatur durch den Reduktor getrieben; nachgewaschen wurde mit je 25 bis 50 *ccm* derselben Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 130 bis 240 *ccm*. Beim Erwärmen der Lösung fand man den ersten Endpunkt U(3)-U(4) bei mäßiger Wärme, zwei weitere Endpunkte aber bei 80 bis 90° C. Der dritte Endpunkt, der eintrat, gleichgültig, ob Acetat vorhanden war oder nicht, wurde wahrscheinlich durch die Anwesenheit von Eisen bedingt, das in 50 *ccm* Cerisulfatlösung in einer Menge von 2,9 bis 3,2 *mg* enthalten war. Derselbe Endpunkt trat auch ein, wenn nach beendigter Oxydation des U(3) zu einer reinen Uranlösung etwas Ferrisulfatlösung gegeben wurde. Da nun das vierwertige Uran Fe(3) reduziert, gibt die Differenz zwischen dem ersten und dritten Endpunkt das Cerisulfat an, das dem vorhandenen Uran entspricht; gut ist es auf

alle Fälle, das dreiwertige Uran durch Lufteinblasen vor der Titration zu oxydieren.

Diese Reduktionsversuche ergaben nun, dass bei Anwendung von 0,2 bis 1 g Uranylacetat die Menge des zu U(3) reduzierten Urans gleichmäßig schwankte zwischen 18 und 39% des vorhandenen Urans; wurde die Essigsäure vorher durch Abrauchen mit Schwefelsäure verjagt, dann trat bei Anwesenheit von 0,1 bis 0,3 g Uranylacetat eine Reduktion von 30 bis 39% ein. Ein weiteres Ergebnis der Reduktionsversuche bildete aber noch die Übereinstimmung der Resultate bei An- oder Abwesenheit von Essigsäure, die also hier, entgegen anderen Angaben, nicht störend wirkt, wenn sie nur in mäßiger Menge vorhanden ist. Bei einer weiteren Versuchsreihe wurden der Uranyllösung vor der Reduktion je 10 ccm Eisessig zugesetzt. Hierbei betrug die Überreduktion nur 6 bis 20%; die Resultate waren wie vorher bei Anwesenheit von relativ wenig oder gar keiner Essigsäure gleichmäßig um durchschnittlich 0,5 mg höher als Uran vorhanden war. Eine Korrektur für den Eisessig, der etwas Cerisulfat verbrauchte, ist dabei schon berücksichtigt.

Auf der Suche nach der Ursache der unstimmigen Resultate bei Anwesenheit von Cl-Ionen arbeiteten die Verfasser auch nach der Differentialmethode von D. A. Mc Innes und P. T. Jones<sup>1)</sup> mit dem Ergebnis, dass hierbei die Endpunkte genügend gut erkannt werden konnten. Es war jedoch erforderlich, die Luft durch Kohlendioxyd aus der Röhre zu verdrängen, welche die geschützte Platinelektrode enthielt. Ein noch an die Röhre angefügter Gummiball diente bei Temperaturveränderung zum Ausgleich des Drucks in der Röhre und zum Austreiben der darin enthaltenen Flüssigkeit vor jeder Ablesung in der Nähe des Endpunktes. Die Resultate waren gut, die festgestellte Überreduktion betrug 25 bis 38% des vorliegenden Urans, die Menge Cerisulfatlösung, die zwischen dem zweiten und dritten Endpunkt verbraucht wurde, war um eine Kleinigkeit grösser als dem in der Cerilösung vorhandenen Eisen entsprach.

Die Uranpechblende bietet dem Analytiker ein grosses Feld zur Betätigung. Die Analyse wird erschwert durch den hohen Urangehalt des Minerals, aber eine genaue Analyse ist erforderlich, wenn man aus dem gefundenen Verhältnis Blei:Uran das geologische Alter des Minerals berechnen will. Diese Berechnung ist möglich bei primärem Mineral, von dem man annimmt, dass es bei seiner Bildung kein gewöhnliches Blei (*Plumbum commune*) enthielt. Nach neueren Ansichten<sup>2)</sup> besteht auch ein genetischer Zusammenhang zwischen Uran und Thorium, weshalb auch eine Bestimmung des Thoriums in der Pechblende von Interesse ist.

Weitgehende Untersuchungen von Uranerzen sind bereits von W. F. Hillebrand<sup>3)</sup> ausgeführt worden, eine Abhandlung über Bröggerite

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 2831 (1926); vergl. diese Ztschrift. 79, 144 (1930). — <sup>2)</sup> G. Kirsch, Mitt. Inst. Radiumf. Wien Nr. 150, 551 (1922). — <sup>3)</sup> Bull. Geol. Surv. U. S. Nr. 78 (1891).

stammt von Ellen Gleditsch<sup>1)</sup> und vor nicht zu langer Zeit erschien eine Arbeit von C. W. Davis<sup>2)</sup>, der Analysenverfahren zur Untersuchung der Uranerze von Katanga, South Dakotah und Utah angibt. Die Davissche Arbeit bildet die Grundlage zu den folgenden Ausführungen von E. Körner und Fr. Hecht<sup>3)</sup>.

Zur Verfügung standen aus dem Wiener Radiuminstitut ein Uranerz von Katanga und Krystallbruchstücke eines Morogoroerzes, mit dem schon O. Hönigschmid und St. Horovitz<sup>4)</sup> ihre Atomgewichtsbestimmungen des Uranbleis ausgeführt hatten. Von dem Morogoroerz wurden Einwägen von 2 bis 3 g mit 2 *ccm* Salpetersäure (1:4) auf je 0,1 g Einwäge bei Wasserbadtemperatur behandelt. Es erfolgte glatte Lösung unter lebhafter Gasentwicklung (jedenfalls grösstenteils Helium). Der geringe unlösliche Rückstand wurde abfiltriert, mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, verascht und gewogen.

Das Filtrat wurde nach dem Eindampfen noch mehrmals mit konz. Salpetersäure abgeraucht und die unlöslich gewordene (ursprünglich salpetersäurelösliche) Kieselsäure abfiltriert, gegläht, gewogen und durch Abrauchen mit Fluß- und Schwefelsäure auf Reinheit geprüft. Das Filtrat von der Kieselsäure wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen und der Elektrolyse unterworfen. Das auf der als Anode dienenden Platinschale abgeschiedene Bleidioxid wurde mit Alkohol gewaschen und durch schwaches Glühen in gelbes Bleioxid übergeführt. Bei der Berechnung wurde das von Hönigschmid und Horovitz gefundene Atomgewicht 206,05 des Uranbleis zu Grunde gelegt. Das entbleite Elektrolysat wurde ohne Stromunterbrechung abgehebert; die Elektroden wurden mit heissem Wasser in gleicher Weise nachgewaschen. Die Lösung wurde eingedampft und mehrmals zusammen mit allen übrigen Bestandteilen des Minerals mit Salzsäure abgeraucht. Es folgte eine Prüfung mit Schwefelwasserstoff, bei welcher sich nur etwas Schwefel abschied, hierauf wurde wieder eingeeengt, zuletzt unter Zusatz von Bromwasser, und das überschüssige Brom durch nochmaliges Kochen vertrieben, worauf die seltenen Erden mit Oxalsäure und Ammoniak gefällt wurden. Die Fällung geschah in zwei Fraktionen, A in ziemlich stark saurer und B in beinahe neutraler Lösung. Beide Fällungen wurden für sich in Salzsäure gelöst.

Aus der Lösung der Fraktion A wurde das Thorium mit Natriumsubphosphat niedergeschlagen und über Nacht stehen gelassen. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit heissem, schwach salzsäurehaltigen und anschliessend mit reinem heissem Wasser ausgewaschen, samt Filter im Platintiegel vergläht und als Thoriumpyrophosphat gewogen. Die nicht bedeutende Thoriumfällung wurde als rein angenommen, weil ausser Titan, das im Morogoroerz nicht und Zirkon, welches nach früheren Analysen nur in unwesentlichen Mengen vorhanden sein konnte, kein anderer Körper störend wirkte. Spätere Untersuchungen zeigten

<sup>1)</sup> Archiv for Mathematik og Naturvidenskab. **36**, Nr. 1 (1919). —

<sup>2)</sup> Americ. Journ. Science [5] **11**, 201 (1926). — <sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. **49**, 438 und 444 (1928). — <sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. **36**, 355 (1915).

jedoch, dass der Thoriumniederschlag doch andere Elemente, wahrscheinlich seltene Erden, mitreissen kann.

Aus dem Filtrat des Thoriumphosphates und aus der Lösung von B wurden die seltenen Erden wie zuerst fraktioniert gefällt, zu Oxyden geglüht und als solche gewogen.

Die Filtrate von den Erdoxalaten wurden vereinigt, in der Wärme mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, zum Sieden erhitzt, ammoniakalisch gemacht und noch einige Zeit erwärmt. Uran musste hierbei komplex in Lösung bleiben, Eisen, Aluminium und Calcium dagegen mussten ausfallen. Es entstand jedoch kein Niederschlag, weswegen in einem grossen bedeckten Becherglas erst für sich und dann mit konz. Salpetersäure mehrmals zur Zerstörung des Hydroxylamins, der Oxalsäure und der Ammonsalze eingedampft wurde. Nach Zugabe von 400 *ccm* Wasser, 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Oxalsäure erschien jetzt ein Niederschlag, der wieder in Säure gelöst wurde. In dieser Lösung wurde noch dreimal die Fällung mit 5 g (2,5; 2,5 g) Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Oxalsäure wiederholt. Sämtliche Filtrate wurden vereinigt. Als Waschwasser diente heisses, ammonoxalathaltiges Wasser.

Die Ursache des Ausbleibens der  $R_2O_3$ -Fällung scheint teilweise die Anwesenheit der Ammonsalze zu sein, denn bei Kontrollversuchen ohne Ammonsalze entstand ein Niederschlag, wenn er auch bedeutend geringer war als der zugesetzten  $R_2O_3$ -Menge entsprach. Wahrscheinlich wirkt die Oxalsäure in erster Linie fällungshemmend, weshalb es besser ist, bei der Fällung den Oxalsäurezusatz zu unterlassen, sodass das Calcium beim Uran bleibt und von diesem später getrennt wird, wie in der Folge auch gearbeitet wurde.

Den das Eisen, Aluminium und Calcium enthaltenden Niederschlag löste man in Salpetersäure und schied aus dieser Lösung Ferri- und Aluminiumhydroxyd mit kohlensäurefreiem Ammoniak ab und aus dem Filtrat das Calcium mit Oxalat. Der  $R_2O_3$ -Niederschlag enthielt seinem Aussehen nach fast nur Aluminium.

Das uranhaltige Filtrat wurde ebenfalls zur Zerstörung des Hydroxylamins, der Oxalsäure und des grössten Teils der Ammonsalze mehrmals mit konz. Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand mit Wasser und wenig Salpetersäure aufgenommen und das Uran mit Ammoniak gefällt. Das Ammonuranat wurde abfiltriert, mit 5%iger warmer Ammonnitratlösung ausgewaschen und im Platintiegel im elektrischen Ofen zu  $U_3O_8$  konstant geglüht.

Das Filtrat vom Ammonuranatniederschlag wurde eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Salpeter- und Salzsäure abgeraucht, worauf die geringe Menge des der Fällung entgangenen Urans mit kohlensäurefreiem Ammoniak und im Filtrat davon das in Lösung gebliebene Calcium als Oxalat abgeschieden wurde.

Eine Zusammenstellung der Morogoroeranalysen findet sich S. 390.



## Analysen von Körner und Hecht.

| Nr. | Einwage<br>g | Unlös-<br>licher<br>Rück-<br>stand<br>% | SiO <sub>2</sub><br>% | PbO =<br>RaGO<br>% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | CaO<br>% | ThO <sub>2</sub><br>% | Seltene<br>Erden<br>A<br>% | Seltene<br>Erden<br>B<br>% | Seltene<br>Erden<br>+ ThO <sub>2</sub><br>% | Rück-<br>stand des<br>unreinen<br>SiO <sub>2</sub><br>% | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub><br>% |
|-----|--------------|---|-----------------------|--------------------|---|----------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|---|---|------------------------------------|
| 1   | 1,903        | 0,16                                    | 6,51                  | 7,48               | 0,20  | 0,15     | 0,21                  | 1,49                       | 0,55                       | —   | 0,19  | 90,47                              |
| 2   | 1,972        | 0,18                                    | 0,28                  | 7,46               | 0,30  | 0,13     | 0,06                  | 1,38                       | 0,56                       | —   | 0,10  | n. b.                              |
| 3   | 1,756        | 0,06                                    | 0,54*                 | 7,50               | n. b.   | n. b.    | —                     | —                          | —                          | 1,91  | —   | 90,23                              |
| 4   | 3,312        | 0,03                                    | 0,47*                 | 7,46               | n. b.   | n. b.    | —                     | —                          | —                          | 1,78  | —   | 90,48                              |
| 5   | 3,106        | 0,09                                    | 0,59*                 | 7,48               | 0,42  | n. b.    | —                     | —                          | —                          | 2,19  | —   | n. b.                              |
| 6   | 3,108        | 0,08                                    | 0,60*                 | 7,57               | 0,63  | n. b.    | —                     | —                          | —                          | 1,89  | —   | n. b.                              |
| 7   | 2,531        | 0,13                                    | 0,09                  | 7,06               | 0,46  | 0,10     | 0,17                  | 3,08                       | 0,57                       | —   | 0,04  | n. b.                              |
| 8   | 3,306        | 0,03                                    | 0,12                  | 7,05               | n. b.   | n. b.    | 0,08                  | 3,50                       | 0,54                       | —   | 0,03  | n. b.                              |
| 9   | 2,817        | 0,02                                    | 0,09                  | 7,10               | 0,52  | 0,08     | 0,22                  | n. b.                      | 0,55                       | —   | 0,02  | 88,12                              |

\* SiO<sub>2</sub> war unrein.

## Analysen anderer Forscher.

| Nr. | CaO |     | FeO |     | PbO |      | Seltene Erden |     | ThO <sub>2</sub> |    | UO <sub>2</sub> |      | UO <sub>3</sub> |     | SiO <sub>2</sub> |      | Un-löslich |   | H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , He |   | Nr.  | CaO  |       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |   | FeO |   | PbO |   | Seltene Erden |   | ThO <sub>2</sub> |   | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |   | SiO <sub>2</sub> |   | H <sub>2</sub> O |   |   |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|---------------|-----|------------------|----|-----------------|------|-----------------|-----|------------------|------|------------|---|--|---|------|------|-------|--------------------------------|---|-----|---|-----|---|---------------|---|------------------|---|-------------------------------|---|------------------|---|------------------|---|---|
|     | %   | %   | %   | %   | %   | %    | %             | %   | %                | %  | %               | %    | %               | %   | %                | %    | %          | % | %                                      | % |      | %    | %     | %                              | % | %   | % | %   | % | %             | % | %                | % | %                             | % | %                | % | %                | % |   |
| 1   | 2,1 | 1,0 | 7,5 | —   | —   | —    | —             | —   | —                | —  | 87,7            | 0,2  | 0,3             | 0,5 | 7                | 0,82 | —          | — | —                                      | — | —    | 0,20 | 89,47 | 0,52                           | — | —   | — | —   | — | —             | — | —                | — | —                             | — | —                | — | —                | — | — |
| 2   | 0,5 | 0,7 | 7,2 | 2,0 | 0,4 | 38,2 | 45,4          | 3,2 | 0,8              | 8  | 0,41            | 0,22 | —               | —   | —                | —    | —          | — | —                                      | — | 1,77 | 0,23 | —     | —                              | — | —   | — | —   | — | —             | — | —                | — | —                             | — | —                | — | —                | — |   |
| 3   | 0,3 | 0,6 | 7,1 | 2,4 | 0,3 | 38,6 | 44,9          | 4,5 | 1,3              | 9  | 0,55            | —    | —               | —   | —                | —    | —          | — | —                                      | — | 1,49 | 0,31 | 85,50 | 0,68                           | — | —   | — | —   | — | —             | — | —                | — | —                             | — | —                | — | —                | — |   |
| 4   | —   | 1,0 | 7,5 | —   | —   | 87,7 | 0,3           | 0,2 | 0,5              | 10 | 0,44            | —    | —               | —   | —                | —    | —          | — | —                                      | — | 2,00 | 0,33 | 85,42 | 0,83                           | — | —   | — | —   | — | —             | — | —                | — | —                             | — | —                | — | —                | — |   |
| 5   | —   | —   | 7,4 | —   | —   | 87,9 | —             | —   | —                | 11 | 0,58            | —    | —               | —   | —                | —    | —          | — | —                                      | — | 1,69 | 0,16 | 88,02 | 0,17                           | — | —   | — | —   | — | —             | — | —                | — | —                             | — | —                | — | —                | — |   |
| 6   | —   | —   | 7,3 | —   | —   | 86,5 | —             | 0,7 | 2,0              | 12 | 0,86            | —    | —               | —   | —                | —    | —          | — | —                                      | — | 3,41 | 0,46 | 85,96 | 0,36                           | — | —   | — | —   | — | —             | — | —                | — | —                             | — | —                | — | —                |   |   |

Die Zusammensetzung der beiden aus derselben Quelle stammenden Morogoroerzkryrstalle war somit nicht ganz gleich. Zum Vergleich sei noch eine Reihe von Analysen der Morogoroepchblende, die von anderen Forschern stammen und denen (mit Ausnahme der Nr. 8 bis 12) anderes Material zu Grunde lag, angeführt.

Der zweite Teil der Arbeit betrifft die Nachprüfung des Hauptteiles der Analysenmethode von C. W. Davis mit einer Pechblende aus Katanga. Sehr kompliziert ist dieser Analysengang, in welchem fast alle Bestandteile der Minerale bestimmt werden, Einzelbestimmungen erfassen ausserdem noch Selen, Phosphorsäure, Fluor, Wasser und Gase; für Blei und Thorium sind Kontrollbestimmungsmethoden angegeben. Von den Verfassern wurde noch die Löslichkeit des vorliegenden Erzes in verdünnter Salzsäure untersucht mit anschliessender Bestimmung einiger Bestandteile im Löslichen wie Unlöslichen. Schliesslich wurde noch das Blei-Uranverhältnis berechnet.

Der Analysengang für die Katangapechblende ist von den Verfassern der besseren Übersicht halber tabellarisch genau so wiedergegeben, wie er von C. W. Davis beschrieben wird. (Ich habe der tabellarischen Darstellung eine andere Form gegeben. W. M. H.) Die Niederschläge (N), Rückstände (R) und Filtrate (F) sind genau wie bei Davis numeriert, um einen bequemen Vergleich zu ermöglichen. (Siehe S. 392/93.)

Zu den Analysen des Katangaerzes verwendeten Körner und Hecht die Proben im Originalzustand (einschliesslich der Beimengungen) im Gegensatz zu Davis, der seine Erze erst einem Reinigungsverfahren unterwarf, um die Beimengungen zu entfernen. Unpulverisiert, als Stückprobe, wurden von dem Erz etwa 8 g (bez.  $K_1$ ) und 6 g (bez.  $K_2$ ) in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad gelöst; die Lösung erfolgte leicht. Die Weiterverarbeitung geschah im allgemeinen nach dem S. 392/93 dargestellten Analysengang, der sich grösstenteils bewährte. Einzelne, von den Verfassern vorgenommene Abänderungen sind nachfolgend beschrieben.

Das Erz enthielt auch etwas Kupfer, welches im Analysengang unberücksichtigt blieb. Das Kupfer wurde von dem zur  $PbMoO_4$ -Fällung zugefügten Blei elektrolytisch abgetrennt und zur Kontrolle nochmals als Rhodanür bestimmt.

Die Schwefelammon-Ammoncarbonattrennung musste bei den grossen Einwagen viermal wiederholt werden, um  $N_6$  uranfrei zu erhalten. Dieser Niederschlag wurde dann in heisser Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt. Nach Davis soll hierdurch eine Trennung des Calciums und Bariums (bei sehr geringem P-Gehalt) wie auch des Kobalts, Nickels, Zinks und eines Teils von Mangan von den anderen Elementen stattfinden, was aber nicht der Fall ist. Die Verfasser schlagen deshalb vor, den Analysengang in folgender Weise abzuändern:  $N_6$  wird in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Salzsäure abgedampft; der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen; dazu gibt man Ammonchlorid und Ammonsulfid und filtriert. Das den

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| Mineral in $\text{HNO}_3$ lösen, vom unlöslichen Rückstand $\text{R}_1$ abfiltrieren und diesen wägen. Filtrat $\text{F}_1$ zur Trockne verdampfen, mehrmals mit $\text{HNO}_3$ abrauchen, mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ aufnehmen, filtrieren. |  | $\text{F}_2$ zur Trockne verdampfen, mehrmals mit $\text{HCl}$ abdampfen + $\text{HCl}$ in Druckflasche mit $\text{H}_2\text{S}$ behandeln, auf Wasserbad setzen, filtrieren   |  |
| $\text{R}_2$ mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ abrauchen u. glühen, dann mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ abrauchen u. glühen, = $\text{R}_{2a}$   | $\text{N}_1$ in $\text{HNO}_3$ lösen, mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ abrauchen, + $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , filtrieren                         | $\text{F}_4(+\text{F}_6)$ kochen + $\text{HNO}_3$ mit $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ , filtrieren   | $\text{F}_8(+\text{F}_9 + \text{F}_{10})$<br>Fortsetzung<br>Blatt II<br>(S. 393) |
| $\text{N}_2 = \text{PbSO}_4$   $\text{F}_5$<br>eindampfen, abrauchen, mit $\text{H}_2\text{O}$ aufnehmen, in Druckflasche mit $\text{H}_2\text{S}$ behandeln, auf Wasserbad setzen, filtrieren  | $\text{N}_6$ in Salpetersäure lösen, kochen, + $\text{NH}_3$ , filtrieren  | $\text{F}_5$ zu $\text{F}_8$<br>$\text{F}_{10}$ zu $\text{F}_8$<br>$\text{F}_7$ zu $\text{F}_8$  |  |
| $\text{F}_6$ zu $\text{F}_4$   $\text{N}_3$<br>in $\text{HNO}_3 + \text{Br}$ lösen, zur Trockne verdampfen, + $\text{HCl}$ + Magr esamixtur + $\text{NH}_3$ , filtrieren  | $\text{F}_9$ mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ abrauchen + $\text{H}_2\text{O}$ , filtrieren   | $\text{F}_{11} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ , filtrieren  |  |
| $\text{N}_4 = \text{MgAs}_2\text{O}_7$   $\text{F}_7$<br>mit $\text{HCl}$ neutralisieren + Ammonacetat + Bleiacetat + Essigsäure, kochen und filtrieren   | $\text{F}_{12}$ wegeben   $\text{N}_8$<br>mit Schwefelsäure behandeln, + $\text{H}_2\text{O}$ , filtrieren   | $\text{F}_{16}$ mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ abrauchen + $\text{H}_2\text{O}$<br>+ $\text{AgNO}_3$ , $\text{S}_2\text{O}_8$<br>= $\text{Mn}$ (color.)<br>Silber mit $\text{HCl}$ ausfällen, filtrieren, Filtrat mit $\text{NH}_3$ neutralisieren, + $\text{HCl}$ + $\text{H}_2\text{S}$ , filtrieren  |  |
| $\text{N}_5 = \text{BaSO}_4$   $\text{F}_{13}$<br>+ $\text{NH}_3$ , filtrieren  | $\text{F}_{14}$ wegeben   $\text{N}_{10}$<br>= $\text{ZrO}_2$ mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ schmelzen, in $\text{H}_2\text{O}$ lösen + $\text{NH}_3$ , filtrieren | $\text{F}_{17}$ zu $\text{F}_{16}$   $\text{N}_{13}$ in $\text{H}_2\text{SO}_4$ lösen + Weinsäure + $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ , filtrieren  |  |
| $\text{F}_{15}$ wegeben   $\text{N}_{11}$<br>in $\text{HCl}$ lösen, eindampfen, mit Curcumapapier prüfen = $\text{Zr}$  | $\text{F}_{16}$ wegeben   $\text{N}_{12}$ in $\text{HCl}$ lösen, + $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ , filtrieren   | $\text{F}_{18}$ eindampfen, verkohlen. R. mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ schmelzen, Schmelze in $\text{H}_2\text{O}$ lösen, filtrieren   |  |
| $\text{F}_{19}$ wegeben   $\text{N}_{15} = \text{Fe}_2\text{O}_3$   | $\text{F}_{20}$ kochen, + $\text{HCl}$ , + $\text{NH}_3$ , filtrieren  | $\text{F}_{21}$ wegeben   $\text{N}_{17} = \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$<br>$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Aufschluss, in $\text{H}_2\text{O}$ lösen, + $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $\text{H}_2\text{O}_2$<br>= $\text{TiO}_2$ (colorim.)<br>+ $\text{NH}_3$ $\text{N}_{19}$<br>= $\text{Zr}(\text{OH})_4$ in $\text{HCl}$ lösen, eindampfen, mit Curcumapapier prüfen = $\text{Zr}$ |  |

## III

$$F_8(+F_9+F_{10}) \text{ erwärmen, filterieren}$$

$N_{20}$  (hauptsächlich  
seltene Erden) in  
 $HNO_3$  lösen, zur  
Trockne dampfen,  
mit  $H_2O$  aufnehmen  
+ Oxalsäure +  
Ammonoxalat,  
filtrieren

|                      |  |
|----------------------|--|
| $F_{25}$ zu $F_{24}$ | $N_{21}$<br>seltene<br>Erden,<br>unrein,<br>auf-<br>bewahren |
|----------------------|--|

$\text{F}_{24}$  zur Trockne dampfen, glühen, in  $\text{HNO}_3$  lösen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abrauchen,  $+\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , filtrieren

|   |   |
|---|---|
| $N_{22}$ in $H_2SO_4$ lösen,<br>zu $N_{21}$ | $F_{28}$ zur Trockne dampfen,<br>glühen, in $HNO_3$ lösen,<br>+ $NH_3$ , filtrieren |
|---|---|

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| $F_{27}$ mit $H_2SO_4$ + HF ab- | $N_{23}$ in $HNO_3$ lösen, + $NH_3$ , filtrieren |
|                                 | $F_{28}$ zu $F_{27}$   $N_{24}$ glühen:          |

rauchen Alkali-  
sulfate +  
MgSO<sub>4</sub> +  
H<sub>2</sub>O +  
Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| $\text{F}^{29}$<br>(Äther)<br>zur | $\text{R}_5$ in $\text{H}_2\text{O}$ lösen,<br>+ Oxalsäure, filtrieren |
|-----------------------------------|--|

|                                   |  |                          |   |  |
|-----------------------------------|--|--------------------------|---|--|
| $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | Trockne dampfen, mit Äther aufnehmen, filtrieren | $\text{F}_{31}$ weggeben | $\text{N}_{25}$<br>( $+\text{N}_{21}+\text{N}_{22}$ ) | glühen, mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ abrauchen ( $\text{SO}_3$ !), mit $\text{H}_2\text{O}$ aufnehmen, filtrieren |
|-----------------------------------|--|--------------------------|---|--|

|                      |                            |                 |
|----------------------|----------------------------|-----------------|
| $\text{F}^{30}$ ein- | $\text{N} = \text{BaSO}_4$ | Filtrat         |
|                      |                            | $+ \text{NH}_3$ |

Fortsetzung Blatt III

---

### III

Filtrat von  $\text{BaSO}_4 + \text{NH}_3$ , filtrieren
$$\text{F}_{32} + \text{Oxalsäure} \quad \text{N}_{26} \text{ in } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ lösen, mit } \text{NH}_3 \text{ neutralisieren} \\ = \text{CaO} \quad + \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ filtrieren}$$
$$\text{F}_{83} + \text{NH}_3, \text{filtrieren}$$

|  |  |
|--|--|
| $N_{32}$ in $HNO_3$<br>lösen, zur<br>Trockne<br>ampfen, mit<br>$H_2O$ auf- | $F_{38}$ mit $H_2O$<br>abrauchen<br>glühen, in $H_2O$<br>lösen, mit $NH_3$<br>neutralisieren |
|--|--|

|                                     |                                   |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| nehmen<br>+ Oxalsäure<br>filtrieren | + Ammon-<br>oxalat,<br>filtrieren |
|-------------------------------------|-----------------------------------|

|                                    |   |                      |                  |
|------------------------------------|---|----------------------|------------------|
| ${}^{33}_{20}\text{F}_2\text{O}_3$ | $\text{F}_{39}$ mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ ab- | $\text{F}_{41}$ weg- | $\text{N}_3 = 0$ |
|------------------------------------|---|----------------------|------------------|

$$\text{F}_{36} + \text{Oxalsäure} = \text{CeO}_2$$

$N_{34}$  im  
H-Strom  
glühen

$$= \text{UO}_2$$



Rest der Erdalkalien enthaltende Filtrat kommt zu  $F_9$ , bzw.  $F_8$ . Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt und filtriert. Mit dem Niederschlag wird das Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit Ammoniak wiederholt und mit dem das zweite Mal erhaltenen Niederschlag =  $N_7$  verfahren, wie dort angegeben. Die beiden Filtrate (Mn, Zn, Ni, Co) werden eingedampft, mehrmals mit Salzsäure abgeraucht (Aussalzmethode), dann wird das Zink aus schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Zinksulfid wird eingedampft unter Zusatz von Salzsäure, mit Wasser aufgenommen, mit Ammonacetat und Eisessig versetzt, gekocht, mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann wird Natriumthiosulfat zugesetzt und nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtriert. Der erhaltene Niederschlag wird in Königswasser gelöst; mit dieser Lösung wird nochmals wie mit dem Filtrat vom Zinksulfid verfahren. Die Filtrate der beiden Sulfidfällungen werden vereinigt; darin wird das Mangan bestimmt, während der Sulfidniederschlag auf Kobalt und Nickel verarbeitet wird, wie angegeben.

Die Identifizierung des Zirkons ( $R_7$ ) durch Eindampfen seiner Lösung und Prüfung mit Curcumapapier wurde durch eine Bestimmung ersetzt, indem die salzsaure Lösung mit Natriumsubphosphat gefällt und der über Nacht entstandene geringe Niederschlag abfiltriert und gewogen wurde.

Bei der im Gang der Analyse mehrfach vorzunehmenden Zerstörung der Ammonsalze usw. wurde die in einem möglichst hohen Becherglas eingedampfte Lösung, sobald sich die Ammonsalze festgesetzt hatten und nichts mehr verdampfte, sofort mit Königswasser versetzt und bedeckt auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt eine sehr stürmische, einige Zeit andauernde Reaktion ein, schliesslich hört die Entwicklung brauner Dämpfe auf und man kann bei offenem Becherglas ohne Gefahr eindampfen. Es gelingt auf diese Weise, die grössten Mengen Ammonsalze, Oxalsäure usw. mit nicht allzuviel Königswasser in einer einzigen Operation zu zerstören. Setzt man das Königswasser zu, wenn noch verhältnismässig viel Flüssigkeit vorhanden ist, so verläuft die Reaktion zwar nicht so heftig, dauert aber dafür viele Stunden; während dieser Zeit treten zahlreiche kleine Gasblasen auf, die ein verlustloses, rasches Eindampfen verhindern. Die Entfernung der Ammonsalze durch Eindampfen mit Königswasser wurde an Stelle des direkten Wegglühens auch immer dann vorgenommen, wenn eine Ammonsalze enthaltende Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht werden musste.

$F_{22}$  ist nach Davis zu vernachlässigen. Hierin ist aber etwaige Phosphorsäure enthalten, die auch nach R. Woy<sup>1)</sup> ausgefällt und als  $Mg_2P_2O_7$  bestimmt wurde.

$R_5$  und  $R_6$  sollen nur mit Wasser in Lösung gebracht werden, dies gelang aber immer erst nach Zusatz von etwas Säure; auch enthielten sie relativ viel Uran, sodass das Filtrat von dem Oxalsäureniederschlag

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **90**, 165 (1932).

darauf verarbeitet werden musste. Das Thorium wurde nicht nach Davis mit Oxalsäure, sondern mit Natriumsubphosphat unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

Bei den nachfolgenden Analysen  $K_1$  und  $K_2$  fehlen die Werte für Se,  $P_2O_5$ ,  $H_2O$ , F und die Gase. Diese Bestimmungen wurden nicht ausgeführt, ebenso wurde der Oxydationszustand des Urans nicht bestimmt. Der Wassergehalt kann relativ hoch sein.

|                     | $K_1$       | $K_2$       | 3     | 4      | 5            | 6                    |
|---------------------|-------------|-------------|-------|--------|--------------|----------------------|
| Alkalien . . . .    | —           | —           | 0,01  | —      | 4,10         | (Analysen<br>mittel) |
| CaO . . . . .       | 0,55        | 0,44        | 0,69  | 0,25   |              | —                    |
| BaO . . . . .       | 0,03        | 0,03        | 0,06  | —      |              | —                    |
| MgO . . . . .       | 0,37        | 0,35        | 0,01  | 0,06   |              | —                    |
| $H_2O$ . . . . .    | —           | —           | 0,38  | 4,10   |              | —                    |
| $Al_2O_3$ . . . .   | 0,05        | 0,02        | —     | 0,53   | —            | —                    |
| $Fe_2O_3$ . . . .   | 0,13        | 0,10        | 0,15  |        | —            | 0,48                 |
| $(Y, E)_2O_3$ . .   | 0,04        | 0,04        | 0,35  |        | —            | —                    |
| $(La, Di)_2O_3$ . . | 0,11        | 0,09        | 0,16  |        | —            | —                    |
| $ThO_2$ . . . . .   | 0,007       | 0,011       | —     |        | —            | —                    |
| $CeO_2$ . . . . .   | 0,09        | 0,07        | 0,22  | —      | —            | —                    |
| $ZrO_2$ . . . . .   | 0,002       | 0,004       | 0,14  | —      | —            | —                    |
| $U_3O_8$ . . . . .  | —           | —           | —     | 85,51  | —            | —                    |
| $UO_2$ . . . . .    | —           | —           | 52,77 | —      | 30,60        | 52,47                |
| $UO_3$ . . . . .    | —           | —           | 37,54 | —      | 57,00        | 37,12                |
| U . . . . .         | 71,01       | 69,43       | 77,76 | —      | (74,42)      | (77,15)              |
| $PbO = RaGO$ .      | 8,11        | 8,09        | 7,02  | 5,75   | 6,39         | 6,91                 |
| CuO . . . . .       | 0,12        | 0,19        | —     | Spur   | —            | —                    |
| $Bi_2O_3$ . . . . . | —           | —           | —     | Spur   | —            | —                    |
| MnO . . . . .       | —           | —           | 0,002 | —      | —            | —                    |
| ZnO . . . . .       | —           | —           | —     | —      | —            | —                    |
| NiO . . . . .       | —           | —           | —     | —      | } $+Fe_2O_3$ | —                    |
| CoO . . . . .       | —           | —           | —     | —      |              | —                    |
| $MoO_3$ . . . . .   | 1,23        | 1,29        | 0,07  | —      | 0,32         | —                    |
| $As_2O_3$ . . . . . | 0,04        | 0,04        | 0,09  | —      | —            | —                    |
| $P_2O_5$ . . . . .  | 0,03        | 0,05        | 0,03  | 0,01   | —            | —                    |
| $SiO_2$ . . . . .   | 0,64        | 0,63        | 0,10  | } 1,02 | —            | 1,20                 |
| In Säure unlösl.    | 0,05        | 0,24        | —     |        | 0,17         | —                    |
|                     | ( $HNO_3$ ) | ( $HNO_3$ ) |       |        |              |                      |
| Se . . . . .        | —           | —           | —     | —      | 0,40         | 0,72                 |
| $SO_3$ . . . . .    | —           | —           | —     | 0,33   | —            | —                    |
| He . . . . .        | —           | —           | 0,16  | —      | —            | —                    |
| $N_2$ . . . . .     | —           | —           | 0,08  | —      | —            | —                    |
| $O_2$ . . . . .     | —           | —           | 0,01  | —      | —            | —                    |
| $CO_2$ . . . . .    | —           | —           | 0,02  | —      | —            | —                    |
| $F_2$ . . . . .     | —           | —           | —     | —      | —            | —                    |

Zum Vergleich sind noch angeführt: 3. Analyse der Katangapechblende von C. W. Davis, 4. desgleichen von C. Ulrich<sup>1)</sup>, 5. Analyse eines innigen Gemisches eines Uranits (in Salzsäure unlöslich) von Katanga und eines andern, dem Becquerelit entsprechenden Minerals, ausgeführt von W. Steinkuhler<sup>2)</sup> und 6. Analyse der Pechblende von Uganda, durch Behandlung mit konz. Salzsäure gereinigt, ausgeführt von A. Schoep<sup>3)</sup>.

Bei K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> bezieht sich der Prozentgehalt der unlöslichen Rückstände auf die Gesamteinwage, alles andere auf den löslichen Teil derselben.

Bei zwei weiteren Analysen diente K 47 bei einer Einwage von 47 g mehr präparativen Zwecken. Der Analysengang war der nach Davis, jedoch mit einigen wesentlichen Abänderungen. Bei der zweiten Analyse K 5, die mit einer aus einem einzigen Stück von etwa 18,5 g betragenden Einwage ausgeführt wurde, erfolgte zuerst eine 18stündige Trocknung bis zu gleichbleibendem Gewicht bei 117 bis 120° C. Die Gewichtsabnahme betrug 1,33%. Das gesamte getrocknete Erz wurde bei Wasserbadtemperatur 1/2 Stunde lang mit Salzsäure 1:9 behandelt. Das Erzstück zerfiel allmählich unter teilweiser Auflösung. Nach 3 Tage langem Stehen in der Kälte wurde filtriert und das Unlösliche auf einem getrockneten Filter bei 119° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der unlösliche Teil betrug 64,94% der Gesamteinwage (lufttrocken). In dem salzsäurelöslichen Teil (K 5a) wie in dem Unlöslichen (K 5b) des Erzes wurden nun einige Bestandteile nach dem Davisschen Analysengang mit einigen geringfügigen Abänderungen bestimmt. Die Analysen ergaben, bezogen auf die Gesamteinwage:

|  | K 47    | K 5a    | K 5b    | K 5<br>(a + b) |
|--|---------|---------|---------|----------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | —       | —       | 0,07    | —              |
| MnO  | —       | —       | 0,005   | —              |
| CoO  | —       | —       | 0,30    | —              |
| NiO  | —       | —       | 0,38    | —              |
| CuO  | 0,03    | 0,08    | 0,11    | 0,19           |
| ZnO  | —       | —       | 0,07    | —              |
| RaGO   | 8,03    | 1,63    | 5,75    | 7,38           |
| (RaG)  | (7,45)  | (1,51)  | (5,34)  | (6,85)         |
| seltene Erden  | 0,53    | —       | —       | —              |
| MgO  | 0,01    | —       | —       | —              |
| MoO <sub>3</sub>   | 1,34    | 0,56    | 0,77    | 1,33           |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | —       | 0,01    | 0,02    | 0,03           |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 82,44*  | 28,18   | 55,81   | 83,98          |
| (U)  | (69,92) | (23,90) | (47,33) | (71,23)        |
| bei 117—120° C Trockenverlust  | —       | —       | —       | 1,33           |

\* Nicht ganz zuverlässig.

<sup>1)</sup> C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie IV, 2, S. 921 (1929). — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. Belg. 32, 233 (1923). — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. Belg. 32, 274 (1923).

Das Blei-Uranverhältnis. Im Mittel der Analysen von  $K_1$  und  $K_2$  ergeben sich für Blei (RaG, Atomgewicht 206,05) 7,52% und 70,32% für Uran, entsprechend einem Pb:U-Verhältnis von 0,1069 gegen 0,0838 der Davisschen Analyse. Es lag nun die Vermutung nahe, dass ein Teil des Bleis nicht als RaG, sondern als gewöhnliches Blei mit  $MoO_3$  zusammen als Bleimolybdat (Wulfenit) vorliege, denn unter dem Metallmikroskop betrachtet, hatten einzelne Stellen des Erzschliffes das Aussehen von Wulfenit.

Dem Mittelwert für  $MoO_3$  von  $K_1$  und  $K_2 = 1,26\%$  entsprechen 1,80% RaG. Zieht man diese Zahl von dem Gesamtgehalt RaG = 7,52% ab, so bleiben 5,72%, woraus sich jetzt ein Pb-U-Verhältnis von 0,0813 ergibt. Verfährt man mit den Davisschen Werten des Katangaerzes ebenso, so entsprechen 0,07%  $MoO_3$  0,10% RaG. Der Gesamtbleigehalt betrug 6,51%, der korrigierte demnach 6,41% und der Urangehalt 77,76%. Hieraus leitet sich ein Pb-U-Verhältnis von 0,0824 ab. C. Ulrich hatte gefunden 0,0736, bei W. Steinkuhler beträgt das korrigierte ( $MoO_3$ ) Pb-U-Verhältnis 0,0735 und bei A. Schoep bei Abwesenheit von  $MoO_3 = 0,0831$ . Aus der Analyse von K 47 errechnet sich (korrigiert) 0,0791 und aus K 5 desgleichen 0,0769.

Wenn auch die Übereinstimmung zwischen allen Verhältniszahlen keine gute ist, so scheint doch die Verwertung der Bleimolybdathypothese seitens der Verfasser eine gewisse Berechtigung zu besitzen.

Der Bestimmung des Thoriums, das als Zerfallsprodukt eines hypothetischen Uranisotopen vom Atomgewicht 236 ein ständiger Bestandteil der Uranpechblende und dessen Menge demnach im konstanten Verhältnis zum Alter der Pechblende sein sollte, wird weitere Beachtung gewidmet.

Besser wie die gravimetrische Bestimmung des Urans in der Pechblende, die neben den anderen Metallen der Gruppe III langwierig und nicht immer genau ist, eignet sich nach V. A. Matula<sup>1)</sup> die volumetrische Bestimmung des Urans neben Eisen mit Titan(3)-chlorid. Die anderen Elemente der III. Gruppe sowie Phosphorsäure stören hierbei nicht. Nach Abscheidung der Sulfide wird die Lösung oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Der entstehende Niederschlag wird in Säure gelöst; in dieser Lösung wird das Uran neben dem Eisen titanometrisch bestimmt.

Für die Bestimmung des Urans im Stahl gibt S. Little<sup>2)</sup> die folgende Arbeitsvorschrift an: 5 g Stahl werden mit 100 ccm Salzsäure in Lösung gebracht; dazu fügt man 15 ccm Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 30 ccm Salzsäure auf, verdünnt mit 60 ccm Wasser und kocht auf. Das Filtrat von dem Unlöslichen wird eingedampft; den Abdampfückstand erwärmt man mit 60 ccm Salzsäure (1:1) und schüttelt die entstandene Lösung nach dem Erkalten mit 85 ccm Äther aus. Der wässrige Teil der Lösung wird aufgeköcht,

<sup>1)</sup> Chemický Obzor 6, 124 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, II, 748 (1931). — <sup>2)</sup> Chemist-Analyst Nr. 38, 22 (1922); durch Chem. Zentrbl. 94, II, 1051 (1923).



mit Kaliumchlorat oxydiert und fast zur Trockne verdampft. Hierauf nimmt man wieder mit 100 *ccm* Wasser auf, versetzt mit 0,5 g Ammonphosphat, erhitzt zum Sieden und giesst diese Lösung zu 200 *ccm* einer heissen, 5%igen Lösung von Natriumcarbonat. Nach weiterem Zusatz von 10 g Ammonchlorid lässt man  $\frac{1}{2}$  Stunde absitzen, filtriert und wäscht mit schwach ammoncarbonathaltigem Wasser aus. Das Filtrat wird zur Zerstörung des Natriumcarbonats genügend lang gekocht, mit Schwefelsäure angesäuert, und nochmals gekocht, bis das Kohlendioxyd vertrieben ist. Nun gibt man fünfmal so viel Ammonphosphat zu als Uran vorhanden ist, nimmt eine entstehende Trübung mit Schwefelsäure weg, versetzt mit 10 g Ammonacetat und 15 *ccm* Essigsäure, erhitzt bis nahe zum Sieden und lässt über Nacht absitzen. Der Niederschlag wird sodann abfiltriert, mit ammonacetathaltigem Wasser ausgewaschen, verascht, geglüht und gewogen.

Eine rein physikalische Methode zur Bestimmung der radioaktiven Bestandteile von Mineralien und Gesteinen stammt von H. Gräven<sup>1)</sup>. Zur Messung diente ein nach dem Prinzip des Wilsonschen Kippelektrometers konstruierter Apparat, der mit künstlichen Gesteinen geeicht wurde. Hierzu eignete sich Gips, dessen  $O_2$ -Gehalt und mittlere Kernladungszahl mit denselben Werten natürlicher Gesteine vergleichbar sind, sodass die Absorptionsverhältnisse gegenüber  $\gamma$ -Strahlen möglichst ähnlich werden. Dem inaktiven Gips wurden im radioaktiven Gleichgewicht aktive Substanzen beigelegt und damit Stücke von verschiedener Dicke hergestellt. Durch Messung war schon die Möglichkeit gegeben, Uran und Thorium zu unterscheiden, weil deren Effekte in verschiedener Weise von der Schichtdicke abhängig sind. Da diese Unterschiede aber nicht gross sind, wurde versucht, durch Absorptionsmessungen eine Unterscheidung der Uran- und Thoriumreihe zu erreichen. Als Absorber wurden zuerst, aber mit unzureichendem Erfolg, verschiedene Metallfolien verwendet, besser eigneten sich Glas- und Gipsabsorber, durch welche eine  $\gamma$ -Komponente der Thoriumreihe selektiv als sekundäre Strahlung ausgelöst wird, die bei der Messung stark zur Geltung kommt.

Um Uran und Thorium getrennt zu bestimmen, sind zwei Messungen notwendig, einmal ohne Absorption und ein zweites Mal mit Gips- oder Glasabsorber. Soll auch Kalium berücksichtigt werden, so muss man noch eine dritte Messung mit Aluminiumfolie ausführen, die aber nicht genau wird.

Die Messgenauigkeit der Methode für Uran und Thorium betrug (an künstlichen Präparaten? W. M. H.) etwa 10%, bei natürlichen Gesteinen spielen unbekannte Faktoren (Oberflächenbeschaffenheit) mit, die keine sichere Angabe zulassen. Eine deutliche Abnahme der Aktivität stellte der Verfasser bei zunehmender Basizität an Massengesteinen fest, bei denen er durch Messungen ein Verhältnis  $Th : U = 2,25$  fand, bei Radiolariten ein solches von 1,25, das sind Werte, die mit den Ergebnissen anderer Forscher übereinstimmen.

<sup>1)</sup> Sitzungsbericht Akad. Wiss. Wien Abt. II a, **139**, 181 (1930).

Uran in Mineralwassern und seine Beziehung zum Radiumgehalt. Es war vorauszusehen, dass in den aus uranhaltigen Gesteinschichten entspringenden radioaktiven Mineralwassern auch das Element Uran enthalten ist. Herculano de Carvalho<sup>1)</sup> hat nun bei Gelegenheit der Untersuchung portugiesischer Mineralquellen auf Radioaktivität auch den Urangehalt dieser Quellen auf chemischem Weg festgestellt. Es handelt sich um die Quellen der Gegend von Caria (Casteleiro-Portugal), die bei einem Gesamtgehalt an festen Bestandteilen von 0,090 g/l besonders reich an Emanation und gelöstem Radium sind. Eine der Quellen (Marineto) weist den ausserordentlich hohen Gehalt von  $3,4 \times 10^{-11}$  g Radium im Liter auf. Die Granitschicht, aus welcher diese Quellen entspringen, ist reichlich durchsetzt von uranhaltigen Erzen, auf deren Vorkommen wohl die hohe Radioaktivität der durch diese Schicht dringenden Quellen und auch ein etwaiger Urangehalt derselben zurückzuführen sein wird.

Bisher ist nur in wenigen Fällen Uran in Wassern oder deren radiumhaltigen Bodenschlämmen bestimmt worden, so in einem Fall, in welchem auf chemischem Wege  $1 \times 10^{-8}$  g U/l im Abdampfrückstand von 2000 l Wasser der Schwefelquelle von S. Vicente (Portugal) gefunden wurde, während die Bestimmung des gelösten Radiums unterblieb. Bei seinen Untersuchungen verarbeitete der Verfasser etwa 40 l Wasser von jeder Quelle. Das Radium der Quelle wurde durch Bariumsulfatfällung entfernt, die Kieselsäure wurde mit Flußsäure verflüchtigt. Eisenoxyd, Tonerde, Phosphorsäure, Calciumoxyd usw. wurden durch Fällung mit Ammoniak und Ammoncarbonat beseitigt und das Kupfer usw. durch Schwefelwasserstoff-Fällung aus saurer Lösung. In der konzentrierten Lösung wurde dann das Uran colorimetrisch mit Kaliumferrocyanid bestimmt; die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd war weniger empfindlich.

Auf diese Art wurde Uran in den fünf Quellen von Lusitana, Milagrosa, Favacal II, Lemeirao und Marineto festgestellt mit  $10^{-6}$  g im Liter. Bei dem Wasser Favacal II, das am wenigsten Radium gelöst enthielt ( $0,4 \times 10^{-12}$  g Ra/l neben  $1 \times 10^{-6}$  U), war das Verhältnis U:Ra =  $4 \times 10^{-7}$ , ein Wert, der dem in den Erzen gleicht ( $3,4 \times 10^{-7}$ ).

In dem Bodenschlamm der Quelle Favacal II fand der Verfasser 0,03% Uran. Dieses Wasser hatte einen Abdampfrückstand von 0,055 g/l. Wenn nun der Bodenschlamm die gleiche Zusammensetzung hätte wie der Abdampfrückstand, so müssten in dem Wasser  $1,66 \times 10^{-5}$  g U/l enthalten sein. Es hat somit in dem Bodenschlamm eine Anreicherung von Uran stattgefunden, anscheinend durch Erze, die in dem Wasser in feinsten Suspension enthalten sind.

Uran ist also ein ständiger Begleiter des gelösten Radiums in sog. radioaktiven Wassern, sein Verhältnis zum Radium ist aber nicht konstant. Es dürfte deshalb aufklärend wirken, wenn zukünftig neben der jetzt häufig ausgeführten Bestimmung des gelösten Radiums auch nach Uran geforscht und dasselbe gegebenenfalls auch bestimmt würde.

W. M. Hartmann.

<sup>1)</sup> Compt. rend. **191**, 95 (1930).

**Blei.** Bei der Bestimmung des Bleis in barithaltigen Bleierzen ist nach L. Guzelj<sup>1)</sup> zu beachten, dass die Löslichkeit des Bleisulfats in Ammoniumacetat bei deutlich essigsaurer Reaktion vermindert, in ammoniakalischer Lösung dagegen erhöht wird. Ist neben Bleisulfat gleichzeitig Bariumsulfat vorhanden, so wird beim Ausziehen des Rückstandes mit Ammoniumacetat viel Blei von dem Bariumsulfat zurückgehalten. Durch energisches Kochen mit Ammoniumacetat soll es nach Guzelj möglich sein, alles Blei herauszulösen. In solchen Fällen dürfte es aber ratsamer sein, das Blei erst mit Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung abzuscheiden, bei viel Barium sogar ein zweites Mal, bevor man es in Bleisulfat überführt und zur Wägung bringt.

Zur Analyse von Mennige und Bleisuperoxyd, einer vielfach bearbeiteten Frage<sup>2)</sup> liefert N. Busvold<sup>3)</sup> Beiträge, die aber nicht mehr ganz neu sind. Den Vorschlag, Bleisuperoxyd in Salpetersäure mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zu lösen und es durch Rücktitration des unverbrauchten Wasserstoffsuperoxyds zu bestimmen, hat bereits Schlossberg<sup>4)</sup> gemacht. Das Missliche an der sonst guten Methode ist die Notwendigkeit öfterer Titerstellung der veränderlichen Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Reaktion verläuft in salpetersaurer Lösung nach der Gleichung:  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ; sie kann also auch an der Sauerstoffbildung verfolgt werden. Das benutzt Busvold, um bei direkter Titration unter vorsichtigem Umrühren bei der Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd den feindispersen Anteil des Bleisuperoxyds, durch Weitertitrieren bis zum Endpunkt, gegebenenfalls nach erfolgter Rücktitration mit Permanganat, den grobdispersen Anteil unter starkem Rühren und Zerdrücken zu bestimmen. L. da Rocha-Schmidt.

---

<sup>1)</sup> Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb **5**, 204 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1271 (1932). — <sup>2)</sup> Siehe z. B. A. Chwala und H. Colle, diese Ztschrft. **50**, 209 (1911). — <sup>3)</sup> Chem. Ztg. **57**, 106 (1932). — <sup>4)</sup> Diese Ztschrft. **41**, 740 (1902).

---

# Über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode.

Von

W. Böttger unter Mitwirkung von Natalie Block-Moskau  
und M. Michoff-Sofia.

[Eingegangen am 6. Mai 1933.]

1. In der Elektroanalyse benutzt man seit langer Zeit an Stelle von Platinelektroden solche aus Quecksilber, und zwar entweder in Gestalt von flüssigem Quecksilber<sup>1)</sup> oder nach H. Paweck<sup>2)</sup> sogenannte starre Hg-Kathoden; das sind Elektroden aus Messingdrahtnetz, das in bestimmter Weise mit Quecksilber bedeckt wird. Über die letzteren ist vor einigen Jahren eine Mitteilung von H. Paweck und E. Walther<sup>3)</sup> erschienen, in welcher Resultate über die Bestimmung von Zink (aus alkalischer, schwach schwefelsaurer, bzw. essigsaurer Lösung), von Wismut, Blei (aus alkalischer Lösung), Cadmium, Nickel und Eisen mitgeteilt werden. — Mit Bezug auf die flüssige Hg-Kathode haben W. Böttger<sup>4)</sup> und sein Mitarbeiter P. Baumann<sup>5)</sup> (und zwar der letztere im besonderen über die Brauchbarkeit zur elektroanalytischen Trennung von Metallen) ausser anderen [wie E. F. Smith, H. Alders und A. Stähler<sup>6)</sup>] den Beweis erbracht, dass die flüssige Hg-Kathode in manchen Fällen besondere Vorteile bietet.

Es sind jedoch trotzdem Stimmen laut geworden, die die Brauchbarkeit der flüssigen Hg-Kathode in Zweifel ziehen. So findet sich beispielsweise in der oben erwähnten Abhandlung von Paweck und Walther (S. 90) die Bemerkung, es sei sehr schwer, beim Arbeiten mit der Hg-Kathode diese „rasch und gut auszuwaschen und sie auf Gewichtskonstanz zu bringen“. Auch in der 1926 erschienenen, von A. Schleicher bearbeiteten 2. Auflage der „Elektroanalytischen Schnell-

<sup>1)</sup> Über die Literatur vergl. E. F. Smith, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 884 (1903).

<sup>2)</sup> Ztschrft. f. Elektrochem. **5**, 221 (1898); vergl. diese Ztschrft. **64**, 90 (1924).

<sup>3)</sup> Diese Ztschrft. **64**, 89 (1924).

<sup>4)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 1824 (1909); vergl. diese Ztschrft. **48**, 763 (1909).

<sup>5)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **74**, 315 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 210 (1913).

<sup>6)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2685 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 445 (1910).



methoden“ von A. Fischer befindet sich ein entsprechender Vermerk auf Seite 223, der allerdings in der neuen Auflage insofern abgeschwächt ist, als A. Schleicher sagt: „dass es nicht leicht ist, eine Hg-Kathode zu waschen und auf Gewichtskonstanz zu bringen . . . .“, während in der 1. Auflage steht: „dass es ausserordentlich schwierig ist . . . .“.

Da dieser Standpunkt den Erfahrungen widerspricht, die ich bei der Abhaltung von „Übungen in Elektroanalyse“ seit vielen Jahren gemacht habe — es sind sicher weit über hundert Kommilitonen, die das Arbeiten mit der Hg-Kathode spielend erlernt haben — erscheint es berechtigt, über die seit mehr als zwei Jahrzehnten gewonnenen Erfahrungen kurz zu berichten, zumal es möglich ist, einige Vereinfachungen der Arbeitsweise mitzuteilen.

2. Unter den Gründen, die gegen die Verwendung der flüssigen Hg-Kathode geltend gemacht werden können, dürfte in erster Linie der zu nennen sein, dass das Reinigen des Quecksilbers ziemlich umständlich und mit erheblichen Verlusten verbunden ist. Auf das Reinigen kann aber nicht verzichtet werden, weil der Erfolg, der mit der flüssigen Hg-Kathode erzielt werden kann, in der Tat sehr wesentlich davon abhängt, dass das verwendete Quecksilber möglichst rein ist.

Bis vor kurzem ist die Reinigung des Quecksilbers von uns in der Weise ausgeführt worden, wie sie in der oben erwähnten Abhandlung von Baumann ausführlich beschrieben ist. Wir sind jedoch in neuerer Zeit zu dem von C. Harries<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren übergegangen, das im Erhitzen von Quecksilber unter Durchleiten von Luft, die mit Salzsäuredampf gesättigt ist, besteht. Wir hatten in der Tat zunächst einen recht günstig erscheinenden Erfolg insofern, als wir tatsächlich blankes Quecksilber erhielten. Die genauere Prüfung ergab jedoch, dass dies ein Scheinerfolg war, denn es zeigte sich, dass eine Probe des Quecksilbers beim Verdampfen einen nicht unerheblichen Rückstand hinterliess. Es ist daher versucht worden, das unreine Quecksilber, das zu den verschiedensten Metallbestimmungen benutzt worden war, auf andere Weise, nämlich durch Schütteln mit 6%iger Mercuronitratlösung zu reinigen. Es bildete sich dabei in kürzester Zeit in beträchtlicher Menge ein schwarzer Überzug, in welchem die im Quecksilber ursprünglich enthaltenen Metalle zu finden waren. Man erhält Quecksilber von ausgezeichnete Beschaffenheit, wenn man das käufliche oder bereits benutzte Quecksilber einen Tag lang mit etwa dem doppelten Volumen Mercuronitratlösung auf der Maschine schüttelt, die trübe Flüssigkeit abhebert und die Schicht, die sich so nicht entfernen lässt, durch wiederholte Behandlung mit konz., am besten rauchender Salzsäure, und diese dann durch Abspülen mit

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. angew. Chem. **34**, 359, 541 (1921); vergl. diese Ztschrift. **83**, 133 (1931).

destilliertem Wasser und Abtupfen des Quecksilbers mit Filtrierpapier beseitigt. Um sicher zu gehen, dass die im Quecksilber enthaltenen Verunreinigungen möglichst weitgehend entfernt werden, empfiehlt es sich, das Schütteln auf der Maschine mit neuer Mercuronitratlösung (nach Behandlung mit Salzsäure und Filtrierpapier zur Beseitigung der auf der Oberfläche haftenden Verunreinigungen) noch ein- bis zweimal zu wiederholen. Danach schickt man das Quecksilber mehrere Male durch den bekannten „Ostwaldschen Reiniger“ und filtriert es schliesslich durch gewaschenes Leder. Das Quecksilber erlangt auf diese Weise eine ganz ausgezeichnete Beschaffenheit und bleibt viele Monate hindurch völlig blank.

Zur Prüfung auf Reinheit ist eine grössere Menge verdampft und der Rückstand gegläht worden. Es hat sich dabei ergeben, dass 49,962 g einen Glührückstand von 4,3 mg hinterliessen. Wenn man das Oxyd auf Metall umrechnet unter der Annahme, dass es sich vorwiegend um  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  handelt (vergl. unten), so ergibt sich eine Verunreinigung von 0,006% Fe. Wir können daher die Einwände von P. H. Prausnitz<sup>1)</sup>, die gegen das Verfahren von Harries gemacht worden sind, durchaus bestätigen. Ich möchte aber einschränkend hinzufügen, dass es offenbar auf die Art der metallischen Verunreinigungen ankommt. Es gibt gewiss Metalle, die sich nach dem Verfahren von Harries tatsächlich restlos und leicht beseitigen lassen. Dies scheint aber nicht zuzutreffen für die Metalle, die wie Eisen, Nickel und Kobalt besonders beständige Amalgame bilden, für deren Bestimmung daher die flüssige Hg-Kathode nach unseren Erfahrungen besonders geeignet ist (nicht aber die starre; vergl. unten). Diese Metalle werden offenbar durch Behandlung mit Mercuronitratlösung zwar recht weitgehend, aber gleichwohl nicht restlos entfernt, da in dem Rückstand (vergl. oben) vorwiegend Eisen enthalten war.

3. Ein anderer Umstand, der es begreiflich erscheinen lässt, dass gegen die Verwendung der Hg-Kathode Bedenken erhoben werden, ist der, dass die zum Trocknen benutzten Mittel (Alkohol und Äther) in besonderer Weise (wie es in der Abhandlung von P. Baumann eingehend beschrieben ist) vorbereitet werden müssen. In dieser Beziehung sind neuerdings auf Grund eines Vorschlags von L. v. Szebellédy-Budapest mit Erfolg Versuche gemacht worden, das Trocknen des Quecksilbers nur mit Aceton auszuführen. Der grosse Vorteil dieser Arbeitsweise ist der, dass das Aceton billiger ist und dass man es unmittelbar in der Beschaffenheit, wie es im Handel als chemisch reines Aceton zu haben ist, verwenden kann. (Es versteht sich von selbst, dass man sich davon Rechenschaft zu geben hat, dass das Aceton beim Verdunsten an der Luft restlos flüchtig ist.) Es ist damit eine sehr wesentliche Verein-

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 34, 443 (1921).

fachung erzielt worden, und somit sind die Gründe, die man gegen das Arbeiten mit der flüssigen Hg-Kathode geltend machen könnte, entkräftet worden.

4. Es sei schliesslich noch auf einige Umstände hingewiesen, die Misserfolge veranlassen können. Wie bereits in der oben erwähnten ersten Abhandlung (S. 1827) bemerkt worden war, kann leicht ein Verlust an Quecksilber durch Verspritzen<sup>1)</sup> winziger Tröpfchen eintreten, wenn man das Gefäss, das mit Quecksilber beschickt ist, zur Waage trägt oder umgekehrt, ohne das Gefäss dabei mit einem Uhrglas zu bedecken. Es empfiehlt sich aber vom Mitwägen des Uhrglases — sofern dieses nicht bezeichnet ist — abzusehen, weil es nicht selten vorkommt, dass während des Versuchs ein anderes Uhrglas aufgelegt wird, sodass eine sonst völlig gelungene Bestimmung zu einem Fehlergebnis führt.

Ferner ist darauf zu halten, dass nach Entfernung des Quecksilbers zum Zweck der Reinigung des Gefässes an dem durch die Glaswand geführten Platindraht kein Metallrest hängen bleibt. Es ist manchmal nicht ganz leicht, die letzten Reste von Quecksilber oder Amalgam, die sich an dieser Stelle befinden, völlig zu beseitigen. Geschieht dies nicht, dann kann beim Einfüllen einer neuen Portion Quecksilber der Metallrest an die Oberfläche des Quecksilbers gelangen und daraus können Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Tara oder des Bruttogewichts hervorgehen (vergl. unten). Man kann diese Störung am einfachsten dadurch abwenden, dass man den Platindraht vor dem Einfüllen des Quecksilbers elektrolitisch verquecksilbert.

Es ist in diesem Zusammenhang noch auf die Frage einzugehen, mit der wir uns in neuerer Zeit eingehend beschäftigt haben, ob bei längerem Elektrolysieren mit einer grösseren Stromstärke (wie 2 Amp. entsprechend einer Stromdichte von 0,3—0,18 Amp./qcm — je nach der Weite des Gefässes), wobei die Lösung ziemlich heiss wird, mit einem Verlust an Quecksilber durch Verdampfen oder infolge der starken Gasentwicklung zu rechnen ist.

Es sind, um in dieser Beziehung sichere Anhaltspunkte zu gewinnen, Versuche mit einer mit frischem Quecksilber beschickten Zelle ausgeführt worden. Das Quecksilber wurde mit 20 ccm dest. Wasser und zwanzig Tropfen konz. Schwefelsäure überschichtet und es wurde längere Zeit (30—60 Minuten) ein Strom von 2 Amp. durchgeleitet. Zum Schluss wurde der Versuch in der üblichen Weise unter Zusatz von Na-Acetat unterbrochen und das Gefäss mit dem Quecksilber nach gründlichem Waschen und Trocknen gewogen. Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt,

---

<sup>1)</sup> Diese Fehlerquelle würde auch bei der von W. Moldenhauer angegebenen Löffelkathode zur Aufnahme des Quecksilbers [Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 331 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 467 (1930)] in Betracht kommen, die wir bisher nicht erprobt haben.

dass bisweilen keine wägbaren Abnahmen eintraten, in anderen Fällen beliefen sie sich auf 0,7—1 *mg*. Es hängt dies von der Vorbereitung der Zelle ab. Je mehr Sorgfalt auf die Reinigung des in das Quecksilber ragenden Endes vom Zuleitungsdraht gewendet worden ist, um so geringer sind die Verluste. Dieser Umstand ist daher, wie schon oben erwähnt worden ist, beim Arbeiten mit der Hg-Kathode besonders zu beachten. — Bei entsprechenden Versuchen mit einer Stromstärke von 1 Amp. fielen die Abnahmen in die Grenzen der Wägefehler.

Wenn Salpetersäure an Stelle von Schwefelsäure verwendet wird, können weit grössere Verluste eintreten, sofern nämlich infolge Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak alkalische Reaktion auftritt. Dabei handelt es sich aber nicht um Verluste durch Verdampfen, sondern es wird Quecksilber in hoch dispersem Zustand an die Flüssigkeit abgegeben. Die abgeheberte Flüssigkeit ist u. U. schwach getrübt, und bei hinreichend langem Warten kann die Abscheidung von Hg-Tröpfchen festgestellt werden. Die Gewichtsabnahmen fallen daher deutlich grösser aus. (Auf die Ursache dieser Erscheinung wird weiter unten bei der Erörterung der Störungen durch Ammonsalze eingegangen.)

Ganz entsprechende Versuche sind von Erna Brennecke und Bertha Marie Schall auch mit Fe-, Ni- und Co-Amalgam ausgeführt worden mit Rücksicht darauf, dass Eisen, Nickel und Kobalt mit recht grosser Sicherheit (vergl. unter 5) an der flüssigen Quecksilberkathode bestimmt werden können. — Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass auch unter diesen Umständen bei einer Stromstärke von 2 Amp. und bei längerer Dauer (30 Minuten) merkbare Verluste eintreten können. Bei 1 Amp. und einstündiger Dauer des Versuchs waren die Verluste kleiner; sie betrugen im Höchstfall 0,4 *mg*. Die Verluste fallen weg, und zwar auch bei einer Stromstärke von 2 Amp., wenn das Amalgam unmittelbar nach seiner Herstellung zur Elektrolyse verwendet wird, also nicht längere Zeit nach der Herstellung der Luft ausgesetzt wird. Es wird dadurch verständlich, wie wichtig es ist, zu jeder Bestimmung neues Quecksilber zu verwenden.

Mit grösseren Verlusten ist nach Versuchen von Erna Brennecke mit Eisenamalgam zu rechnen, wenn die Flüssigkeit neben Schwefelsäure Ammoniumsulfat oder ein anderes Ammonsalz (etwa 1 *g* in 20 *ccm*) enthält. Die Verluste können durch einen grösseren Zusatz von Schwefelsäure oder durch Verkleinerung der Stromstärke auf einige Zehntel *mg* heruntergedrückt werden<sup>1)</sup>. Es empfiehlt sich daher in solchen Fällen, bei denen die Anwesenheit von Ammonsalzen nicht zu umgehen ist, mehr Schwefelsäure (bis zu 1 *ccm* == etwa 40 Tropfen) auf das übliche Volumen von etwa 20 *ccm* anzuwenden und das Elektrat nicht nur auf das abzu-

<sup>1)</sup> Darüber ist eine besondere Mitteilung von Erna Brennecke in Vorbereitung.



scheidende Metall, sondern auch auf Quecksilber zu prüfen<sup>1)</sup>. Die (bei der Unterbrechung) mit Na-Acetat versetzte Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die Sulfide werden abfiltriert und (nach Auswaschen und Ausziehen mit verdünnter Salzsäure) mit Chlorwasser behandelt. Ein Teil der so gewonnenen Flüssigkeit wird nach Vertreiben des Chlors durch Einleiten von Luft mit Sn(2)-Chlorid auf Hg geprüft. Bei negativem Ausfall dieser Prüfung kann die vor der Elektrolyse ermittelte Tara als gültig angesehen werden. Wenn es darauf ankommt, auch suspendiertes Quecksilber (s. oben) zu erfassen, dann wird die abgeheberte Flüssigkeit unmittelbar mit Chlor gesättigt. Nach mehrstündigem Stehen wird das Chlor durch längeres Einleiten von Luft vertrieben und danach die Fällung der Sulfide aus ammoniakalischer Lösung vorgenommen. Die Untersuchung der Sulfide erfolgt in der oben angegebenen Weise. — Dass man mit Störungen durch Ammonsalze beim Arbeiten mit der flüssigen Hg-Kathode rechnen muss, ist bereits in der ersten Mitteilung (a. a. O. S. 1838) wie auch von H. Alders und A. Stähler (a. a. O. S. 2688) hervorgehoben worden.

Zusammenfassend wäre daher über diese Frage zu sagen, dass die Dauer einer Elektrolyse an der flüssigen Hg-Kathode bei Bestimmungen, auf die besonderes Gewicht gelegt wird, nicht unnötig verlängert und die Stromstärke nicht über 2—3 Amp. gesteigert werden sollte. (Je höher die Stromstärke, umso mehr ist auf die Beschränkung der Dauer zu achten.)

5. Über die Erfahrungen, die im Laufe vieler Jahre in der chemischen Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts bezüglich der Eignung der flüssigen Hg-Kathode für die verschiedenen Metalle gemacht worden sind, kann hier in aller Kürze folgendes mitgeteilt werden:

In besonderem Maße eignet sich die flüssige Quecksilberkathode für die Bestimmung von Quecksilber in saurer Lösung, und zwar gleichviel, ob das Quecksilber aus Chlorid- oder Nitratlösung abgeschieden wird. Nach unseren Erfahrungen ist es bei der Abscheidung aus Chloridlösung — und das gilt auch für die Abscheidung anderer Metalle — nicht einmal notwendig, besondere Vorkehrungen zu treffen (wie Zusatz eines Depolarisators oder Übersichten der Flüssigkeit mit einem Lösungsmittel wie Toluol<sup>2)</sup>, das Chlor leicht aufnimmt, sodass ein wesentlich kleineres Stück von der Anode mit der chlorhaltigen Flüssigkeit in Berührung kommt), um eine Einwirkung des an der Anode entwickelten Chlors zu verhindern. Während der kurzen Dauer einer Abscheidung (20—30 Minuten) haben

1) Über die zulässige Menge von Schwefelsäure und über deren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Abscheidung findet man Angaben bei L. G. Kollock und E. F. Smith, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 797 (1907).

2) L. G. Kollock und E. F. Smith, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 1544 (1905).

wir bei zahlreichen Versuchen nie eine Gewichtsänderung der Anode um mehr als 0,1–0,2 *mg* feststellen können. Sehr häufig ist überhaupt eine Änderung des Gewichts nicht feststellbar gewesen. Es lassen sich in der Tat auf diese Weise ausserordentlich genaue Bestimmungen von Quecksilber ausführen. Es wurden z. B. von Natalie Block bei der Ausführung von zwei Quecksilberbestimmungen die folgenden Ergebnisse erzielt:

Gegeben: 0,3250 *g*      0,4835 *g*

Gefunden: 0,3248 *g*      0,4830 *g*

Aus alkalischer, d. h. Natriumsulfid und Natronlauge enthaltender Lösung kann die Abscheidung an der Hg-Kathode nicht vollzogen werden aus Gründen, die weiter unten (vergl. 8) noch Erwähnung finden werden.

Ferner können andere edlere Metalle wie Kupfer und Silber mit grosser Genauigkeit an der Hg-Kathode bestimmt werden. Dies gilt auch für Eisen, Kobalt und Nickel. Ein Umstand, der für die exakte Bestimmung dieser Metalle von grosser Bedeutung ist, ist der, dass die Amalgame sehr beständig sind. Dies gilt besonders vom Kobaltamalgam, das glänzende Krystalle bildet, die sich aus der flüssigen Mutterlauge abscheiden und die erst nach Stehen über Nacht oder nach noch längerer Zeit einen schwarzen pulvrigen Überzug von Oxyd zeigen. Allerdings vollzieht sich beim Eisen und Kobalt die Amalgambildung und die Abscheidung unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure (um von vornherein eine hinreichend grosse Stromstärke zu erzielen) etwas langsamer. Man kann bei diesen Metallen einen hohen Grad von Genauigkeit erzielen: denn die Abscheidung lässt sich bei hinreichend langer Dauer (30–40 Minuten mit einer Stromstärke von 2 Amp.) so weit treiben, dass in der abgeheberten Flüssigkeit eine Abscheidung von Sulfid bei Zugabe von Ammonsulfid nicht entsteht. Sollte dies nach längerem Stehen dennoch eintreten, so kann man die Sulfidfällung abfiltrieren und in geeigneter Weise nach Überführung in Oxyd oder Sulfat zur Wägung bringen. Bei Bestimmungen dieser Metalle, auf die — wie bei der Einstellung von Lösungen für Übungsaufgaben — besonderes Gewicht gelegt wird, empfiehlt es sich (auch aus den unter 4 erörterten Gründen), immer in dieser Weise zu verfahren. Es lässt sich dann unschwer bei einer Auswage von 200 *mg* eine Genauigkeit von 0,2 % erzielen.

Auch das Eisenamalgam hält sich recht gut. Man kann erst nach mehrstündigem Stehen einen gelblichen Hauch von Eisenoxyd erkennen; doch ist die Menge des entstandenen Oxyds so gering, dass mit einer guten chemischen Waage eine Gewichtszunahme nicht festgestellt werden kann.

Dagegen ist von Erna Brennecke<sup>1)</sup> in Übereinstimmung mit den früheren Angaben des Verfassers über die Bestimmung von Zink fest-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 75, 343 (1928).

gestellt worden, dass die Bestimmung von Cadmium und Zink an der Quecksilberkathode leicht mit einem Fehler von  $-0,6$ , bzw.  $-0,5\%$  (bei etwa  $0,2\text{ g}$  Metall) behaftet sein kann. Einmal ist die Abscheidung aus saurer Lösung doch nicht ganz vollständig und dann kommt es auch leichter zur Oxydation des in dem Quecksilber enthaltenen Metalls, und infolgedessen können Verluste an dem abgeschiedenen Metall beim Waschen durch Abschwimmen von Oxydteilchen eintreten. Natalie Block hat z. B. bei zwei Versuchen die folgenden Ergebnisse erzielt:

|           |          |             |
|-----------|----------|-------------|
| Gegeben:  | 0,2384 g | 0,2314 g Zn |
| Gefunden: | 0,2361 g | 0,2309 g    |
| Fehler:   | $-1\%$   | $-0,21\%$   |

6. Um zu einer klaren Stellungnahme darüber zu kommen, ob und in welchen Fällen die starre Hg-Kathode gegenüber der flüssigen besondere Vorteile bietet, hat sich Natalie Block während ihres Aufenthaltes in Leipzig (SS. 1928) und noch eingehender Herr Michail Michoff aus Sofia (WS 31/32 und SS. 32) mit derartigen Versuchen beschäftigt. Es sollte versucht werden, ein auf eigener Erfahrung beruhendes Urteil über die Sicherheit des Arbeitens mit der flüssigen und starren Elektrode zu gewinnen, nachdem sich gezeigt hatte, dass die bei gelegentlichen Versuchen gewonnenen Erfahrungen sich mit den Beobachtungen von Paweck und Walther nicht völlig deckten. Da weder Natalie Block noch Herr Michoff zuvor mit der flüssigen, bzw. starren Hg-Elektrode gearbeitet hatte, erscheint es berechtigt, sich gerade auf Grund ihrer Ergebnisse ein Urteil zu bilden, in welchen Fällen die Anwendung der flüssigen, bzw. der starren Hg-Kathode den Vorzug verdient.

7. Vorbereitung der Elektrode. Durch die Versuche von Frl. Dr. Natalie Block ist bestätigt worden, dass die Vorbereitung der Elektrode sich in der Tat nach den Angaben der Herren Paweck und Walther vollziehen lässt und dass sich die Elektrode auch bei längerer Aufbewahrung in einem leeren Exsiccator recht gut gewichtskonstant erhält. Von der Beschickung des Exsiccators mit einem Trockenmittel ist abgesehen worden, weil durch zahlreiche Versuche mit versilberten Netzelektroden festgestellt worden ist, dass nach Behandlung derselben mit Alkohol und Äther<sup>1)</sup> — sei es durch Baden oder durch Bespritzen — ohne Anwendung höherer Temperatur durch kurzes Stehenlassen an der Luft eine völlige Trocknung der Elektrode erreicht werden kann. Das Aufbewahren im Exsiccator hatte somit lediglich den Zweck, die Verluste durch Verdampfen von Quecksilber, wie sie eintreten können, wenn man eine mit Quecksilber bedeckte Elektrode in bewegter Luft längere Zeit stehen lässt<sup>2)</sup>, zu verhindern. Die Verluste, die man beim Liegenlassen

<sup>1)</sup> Um diese Zeit waren wir noch nicht zur Verwendung von Aceton als Trockenmittel übergegangen.

<sup>2)</sup> W. Böttger, Ztschrft. f. Elektrochem. **26**, 448 (1920).

an der Luft beobachtet, sind zwar nicht sehr gross, aber sie können sich doch auf mehrere Zehntel *mg* belaufen, sodass daraus Fehler hervorgehen können (vergl. S. 411).

Das Aussehen einer mit Quecksilber bedeckten Messingelektrode ändert sich etwas während der Aufbewahrung im Exsiccator. Die Elektrode nimmt ein gelbliches Aussehen an, was offenbar damit zusammenhängt, dass das Quecksilber in tiefere Schichten des Drahtes diffundiert, sodass die Farbe des Messings wieder, wenn auch in abgeschwächtem Maße, in Erscheinung tritt.

Wurde eine durch längeres Aufbewahren gelblich gewordene Elektrode in kalte, verdünnte Schwefelsäure getaucht und sogleich darauf mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther behandelt, so nahm sie wieder die Farbe des Quecksilbers an, ohne dass damit eine Änderung des Gewichts verbunden gewesen wäre. Allerdings ist dies nur dann der Fall, wenn die Elektrode gleich nach dem Verquicken in der von Paweck und Walther angegebenen Weise mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt wird, wobei ein Teil des Quecksilbers abschwimmt.

In etwas anderer Weise ist Herr Ing. Chem. M. Michoff vorgegangen, nachdem sich gezeigt hatte, dass sich so befriedigendere Resultate erzielen lassen: Zur Herstellung der Elektroden<sup>1)</sup> wurden zwei verschiedene Sorten von Messingdrahtnetz benutzt, ein feinmaschiges (mit 400 Maschen je *qcm*) und ein grobmaschiges (mit 81 Maschen je *qcm*)<sup>2)</sup>. Die feinmaschigen Elektroden bieten keine Vorteile gegenüber denen aus grobmaschigem Drahtnetz. Im Gegenteil kann sich der Einfluss der Oxydation der abgeschiedenen Metalle infolge der viel grösseren Oberfläche der feinmaschigen Elektroden in verstärktem Maße geltend machen.

Weiter hat Michoff festgestellt, dass es nicht zweckmässig ist, die Ränder des Drahtnetzes aus Stabilitätsgründen umzubiegen. (Man braucht nicht zu befürchten, dass der abgeschnittene Rand des Drahtnetzes eher abgenutzt wird als das Netz selbst.) Andernfalls ist die Verteilung der Stromlinien eine solche, dass bei Abscheidungen aus alkalischer Lösung in der doppelten Netzschicht eine stärkere Bildung von Alkali amalgam stattfindet. Ausserdem ist das Vordringen des Waschwassers zu diesen Stellen erschwert, sodass die Zersetzung des gebildeten Amalgams nur recht langsam vor sich geht. Diese Umstände können zu fehlerhaften Bestimmungen eines Metalls beitragen.

Die wichtigste Vorbedingung für eine gute Verquickung der Elektroden ist vollkommene Reinheit der Netzoberfläche. Diese wird erreicht erstens durch Beizen des Messings mit alkoholischer Natronlauge

<sup>1)</sup> Die Darstellung der Befunde des Herrn Michoff ist in Anlehnung an eine von ihm angefertigte Niederschrift erfolgt.

<sup>2)</sup> Die meisten Elektrolysen wurden von Michoff mit Elektroden aus grobmaschigem Drahtnetz ausgeführt.



zur Entfernung von Fett und zweitens durch elektrolytische Reduktion zur Beseitigung von Oxyden. Letzteres geschieht, indem die Elektrode 3 Minuten lang in etwa 0,5 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung als Kathode verwendet wird. Das Reinigen durch Baden in Chromschwefelsäure führt nicht zum Ziel, da sich an der Netzoberfläche schwer zu entfernende Oxydationsprodukte bilden.

Zur Verquickung der Elektroden wurde eine Lösung hergestellt, die 10 g  $\text{HgNO}_3$  und 5 ccm Salpetersäure (D 1,4) auf 500 ccm destilliertes Wasser enthielt. Von dieser Vorratslösung wurden verschiedene Mengen (30 ccm, 40 ccm, 50 ccm, 70 ccm und 100 ccm entsprechend etwa 0,45 g, 0,60 g, 0,75 g, 1,05 g und 1,50 g Hg) für eine Verquickung verwendet. Elektroden, die mit 50 ccm Lösung (entsprechend etwa 0,75 g Hg) verquickt wurden, zeigten die besten Ergebnisse bei Metallabscheidungen von etwa 0,06–0,20 g Metall. Die Abscheidung von kleineren Mengen Hg ist nicht zu empfehlen, da man dann hinsichtlich der Menge des abzuscheidenden Metalls beschränkt sein würde. Denn es kommt für die Gewährleistung der optimalen Eigenschaften des Amalgams darauf an, einen Überschuss von Quecksilber auf der Elektrode zu haben. Wenn grössere Mengen Hg niedergeschlagen werden, dann bilden sich leicht Hg-Tropfen (hauptsächlich bei den feinmaschigen Elektroden), die zu einem mechanischen Verlust an Hg führen. Das Verquicken gelingt am besten mit einer Stromstärke von 0,3–0,5 Amp. während einer Zeitdauer von 3 Minuten. Bei höheren Stromstärken werden natürlich grössere Mengen Hg abgeschieden, jedoch ist die Quecksilberschicht dem Aussehen nach nicht einheitlich<sup>1)</sup>:

| Nr. | Dauer  | Amp. | Hg geg.<br>g | Hg ab-<br>gesch.<br>g | Aussehen der Elektroden |
|-----|--------|------|--------------|-----------------------|-------------------------|
| 1   | 3 Min. | 0,3  | etwa 0,45    | etwa 0,30             | mattgrau, einheitlich   |
| 2   | 3 „    | 3    | „ 0,45       | „ 0,40                | „ , schwache Flecken    |

Nach der Verquickung sehen die Elektroden grau und matt aus. Um eine silberweisse und gleichmäßige Oberfläche zu bekommen, taucht man die Elektrode nach der Vorschrift von Paweck und Walther in heisse verdünnte Salzsäure. Es ist von Michoff jedoch die merkwürdige Beobachtung gemacht worden, dass die ersten Metallbestimmungen auf solchen mit HCl vorbehandelten Elektroden stets falsch sind (Versuche Nr. 20g, 21f, 42f und 43g mit den Abweichungen: –19,2; –22,8; –2,8, bzw. –2,2%). Werden aber gleich vorbereitete Elektroden in  $\text{HNO}_3$  von derselben Konzentration und Temperatur wie bei der Behandlung mit HCl getaucht, so treten die oben erwähnten Beobachtungen

<sup>1)</sup> In beiden Fällen kann man kleine Hg-Tropfen beobachten, die abfallen können und sich gegebenenfalls auf dem Boden des Verquickungsgefässes ansammeln.

nicht auf (Versuche Nr. 103f, 104g, 105f und 106g mit den Abweichungen:  $-0,3$ ;  $-0,1$ ;  $+0,9$ , bezw.  $+0,1\%$ ).

Diese interessante Erscheinung ist offenbar darauf zurückzuführen, dass die Salpetersäure das Messing unter starker Gasentwicklung<sup>1)</sup> angreift<sup>2)</sup>, was im Falle der Salzsäure nicht stattfindet. Demgemäß dringt die Salpetersäure offenbar durch das Quecksilber und greift das Messing stärker an als die Salzsäure. Mit diesem Vorgang ist eine Homogenisierung des Quecksilbers verbunden. Die Säuren, mit denen die Elektroden behandelt worden sind, wurden qualitativ auf Cu, Zn und Hg untersucht. Es wurde gefunden:

| bei HCl   | bei HNO <sub>3</sub> |
|-----------|----------------------|
| Cu-Spuren | Cu-grosse Mengen     |
| Zn-Spuren | Zn-grosse Mengen     |
| Hg-Spuren | Hg-Spuren.           |

Die Gewichtsverluste der Elektroden nach einer Behandlung während 5 Minuten mit 0,5 n-Salzsäure, bezw. Salpetersäure bei 85–90° C sind aus den folgenden Zahlenwerten zu ersehen:

|                                       | HCl<br>g | HNO <sub>3</sub><br>g |
|---------------------------------------|----------|-----------------------|
| Gewicht vor der Verquickung . . . . . | 10,3415  | 10,3274               |
| „ nach „ . . . . .                    | 10,7100  | 10,6921               |
| Differenz . . . . .                   | + 0,3685 | + 0,3647              |
| Gewicht nach der Behandlung mit Säure | 10,6968  | 10,5754               |
| Gewichtsabnahme . . . . .             | 0,0132   | 0,1167                |

Die auf die beschriebene Weise verquickten Elektroden werden mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Aceton getrocknet. Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, verlieren die Elektroden bei längerem Stehenlassen an der Luft beträchtlich an Gewicht, was auf den nicht unerheblichen Dampfdruck des Quecksilbers zurückzuführen ist.

| Elektrode<br>Nr. | Gew.<br>g | Gewicht nach |         |         |          | Gew. Abn.<br>mg | Gew. Abn.<br>Stunden |
|------------------|-----------|--------------|---------|---------|----------|-----------------|----------------------|
|                  |           | 5 Min.       | 30 Min. | 60 Min. | 72 Stdn. |                 |                      |
| 1                | 10,2340   | 10,2340      | —       | 10,2328 | 10,2049  | 29,1            | 0,4                  |
| 2                | 12,9303   | 12,9303      | —       | 12,9294 | 12,9233  | 7,0             | 0,09                 |
| 3                | 10,0458   | 10,0458      | —       | 10,0447 | 10,0296  | 16,2            | 0,2                  |
| 4                | 11,8694   | 11,8694      | —       | 11,8688 | 11,8633  | 6,1             | 0,08                 |
| 5                | 11,4273   | —            | 11,4272 | —       | —        | —               | —                    |
| 6                | 10,9861   | —            | 10,9861 | —       | —        | —               | —                    |

<sup>1)</sup> Offenbar vorwiegend Stickstoffoxyde.

<sup>2)</sup> Erkennbar an der blauen Farbe der Lösung.

(Die Elektroden Nr. 1 und 3 waren aus feinmaschigem Netz hergestellt.) Nach 120 Stunden langem Stehen im Exsiccator zeigten die oben erwähnten 6 Elektroden keinen Gewichtsverlust. Es ergibt sich daraus, dass man Elektroden nicht länger als 30 Minuten an freier Luft stehen lassen sollte, wenn man vermeiden will, dass sie an Gewicht verlieren. Versuche über eine etwaige Gewichtsabnahme der Elektroden bei schwachem Erwärmen sind nicht ausgeführt worden.

Es hat sich gezeigt, dass eine Elektrode für mehrere Bestimmungen benutzt werden kann, wenn das abgeschiedene Metall nach jeder Elektrolyse möglichst weitgehend mit heisser verdünnter (2 n-) Salpetersäure abgelöst wird. [Eine vollkommene Ablösung des betreffenden Metalls gelingt jedoch selbst nach fünfstündiger Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nicht. Diese Feststellung ist ebenfalls von Natalie Block gemacht worden<sup>1)</sup>]. Eine zu lange Einwirkung der Säure greift die Elektroden dermaßen an, dass sie bald brüchig und unbrauchbar werden.

Die beste Art der Vorbereitung einer schon benutzten Elektrode zu einer neuen Abscheidung desselben Metalls gestaltet sich nach Michoff folgendermaßen: Die Elektrode wird in auf 85–90° C erwärmte 2 n- Salpetersäure gebracht und so lange in ihr belassen, bis grosse Gasblasen entstehen und die Lösung hellblau aussieht. Für gewöhnlich genügt das Baden während 3–5 Minuten. Hiernach wird sie mit viel destilliertem Wasser gewaschen und das Wasser durch Aceton verdrängt; sie ist dann für die nächste Bestimmung verwendbar.

8. Mit Bezug auf die Bestimmung der einzelnen Metalle mag folgendes angeführt werden: Bei der Abscheidung von Zink aus alkalischer Lösung sind von Natalie Block in einigen Fällen recht gute Resultate erzielt worden, nämlich:

|           |             |             |
|-----------|-------------|-------------|
| Gegeben:  | 0,2526 g Zn | 0,3829 g Zn |
| Gefunden: | 0,2519 g Zn | 0,3827 g Zn |
| Fehler:   | – 0,28%     | – 0,05%.    |

Es war dabei mit 2,4, bzw. 1–2 Amp. bei einem Zusatz von wenig (so viel, wie zur Auflösung des Hydroxyds erforderlich war), bzw. 8 g NaOH gearbeitet worden.

In anderen Fällen sind aber recht grosse Abweichungen aufgetreten, sodass die Aufgabe bestand, die Ursache dafür aufzudecken. Nachdem beobachtet worden war, dass beim Waschen der Elektrode mit Wasser, nach Unterbrechung des Stromes Gasentwicklung eintrat (offenbar Wasserstoff) ist untersucht worden, wie sich eine frisch amalgamierte, bzw. eine andere obendrein noch mit Zink bedeckte Elektrode verhält,

<sup>1)</sup> Eine unmittelbare Verwendung zu einer zweiten Bestimmung ist nicht angängig. Dagegen kann nach Natalie Block eine Elektrode auch durch eine kürzere Zeit dauernde Verquickung, wobei offenbar das unedlere Metall in Lösung geht, für einen neuen Versuch vorbereitet werden.

wenn sie einige (15) Minuten lang als Kathode bei der Elektrolyse von Natronlauge (von der Konzentration wie bei der Abscheidung von Zink) benutzt wird, d. h. es ist der Zustand — allerdings in verstärktem Maßstab — nachgeahmt worden, der gegen Ende einer Zinkabscheidung aus alkalischer Lösung vorliegt. Es ergab sich dabei das folgende Bild: Die zinkfreie Hg-Kathode hatte nach dem Versuch beträchtlich an Gewicht verloren (um 121,5, bzw. 3,4 mg). Es war unverkennbar, dass sich Na-Amalgam gebildet hatte, das sich beim Baden in Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzte, wobei Quecksilbertröpfchen mit abfielen. — Bei der anderen (mit Zn bedeckten) Hg-Kathode war der Gewichtsverlust kleiner, in zwei Fällen sogar recht klein. Er betrug nämlich 6,0, 3,0, 0,4, bzw. 0,3 mg. Da aber festgestellt wurde, dass eine gut mit Wasser abgespülte Kathode an Wasser, in das sie getaucht wurde, Zink und Natrium abgab, erscheint es uns doch bedenklich, für die Verwendbarkeit der starren Hg-Kathode zur Abscheidung von Zink aus alkalischer Lösung einzutreten, obwohl in einigen Fällen befriedigende, ja sogar recht gute Resultate erhalten worden sind. (Offenbar bedarf diese Arbeitsweise noch genauerer Feststellung der notwendigen und der nicht zulässigen Bedingungen. (Über die Abscheidung des Bleis aus Plumbitlösung vergl. Abschnitt 10.) Es ist in Betracht zu ziehen, dass durch Oxydation von Zn auch ein Gewichtszuwachs, der je nach den Umständen schwankend sein wird, eintreten kann. Dass die Oxydation des abgeschiedenen Zinks ziemlich leicht vor sich geht, ergibt sich (indirekt) aus folgenden Feststellungen: Eine mit Zn bedeckte Hg-Kathode wurde mehrere Male gewaschen und durch nachfolgende Behandlung mit Alkohol und Äther getrocknet. Natalie Block hat dabei folgende Beobachtungen gemacht. Das Gewicht betrug nach dem

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| 1. Waschen und Trocknen | 14,5349 g |
| 2. „ „ „                | 14,5343,, |
| 3. „ „ „                | 14,5331,, |
| 4. „ „ „                | 14,5324,, |

Die Gewichtsabnahmen sind offenbar auf Abschwimmen von gebildetem Oxyd zurückzuführen.

Bei einigen Zinkbestimmungen, die nach den Angaben von Paweck und Walther aus Sulfatlösung unter Zusatz von 6—8 Tropfen konz. Schwefelsäure, bzw. Sulfatlösung unter Zusatz von 3 g Na-Acetat und einigen Tropfen Eisessig durchgeführt wurden, sind folgende Abweichungen erhalten worden:

|                                     |         |         |          |
|-------------------------------------|---------|---------|----------|
| a) aus Sulfatlösung + Schwefelsäure |         |         |          |
| — 0,97%                             |         | — 0,82% |          |
| b) aus Acetatlösung + Essigsäure    |         |         |          |
| — 0,75%                             | — 1,32% | + 0,52% | — 1,06%. |



Die von den Herren Paweck und Walther angegebenen Fehler in % sind bedeutend niedriger. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Abweichungen in anderer Weise berechnet worden sind. Die Fehler in % bedeuten nämlich die Abweichungen der aus den gefundenen Metallmengen berechneten Prozentwerte an Zink von dem theoretischen Prozentgehalt (22,735% Zn), d. h., sie geben die Unterschiede an, die auf 22,735 Teile Zn kommen, während hier unter % die Unterschiede gegenüber 100 Teilen Zn angegeben sind. Die Prozentwerte in der Abhandlung der Herren Paweck und Walther sind daher im Falle des Zinks mit dem Faktor 4,4 zu multiplizieren<sup>1)</sup>, um sie mit den hier angegebenen Werten in Vergleich setzen zu können. Dann kommen sich die Resultate in einigen Fällen schon näher, obwohl zugegeben werden muss, dass die Resultate der Herren Paweck und Walther doch noch wesentlich günstiger sind. Auch Herr Michoff hat besser stimmende Ergebnisse erhalten (vergl. Abschnitt 11). Das Aussehen des Zinks war namentlich bei der Abscheidung aus Acetatlösung sehr gut; immerhin wurde in einem Fall bemerkt, dass Quecksilbertröpfchen erkennbar waren, womit bei deren Ablösung eine Verlustquelle gegeben wäre.

9. Eingehender ist von Natalie Block die Bestimmbarkeit von Cadmium mit Hilfe der starren Hg-Kathode geprüft worden, und zwar

a) aus Sulfatlösung + 4–6 g Ammonsulfat + 0,5 ccm konz. Schwefelsäure; Temperatur 60°.

Die gefundenen Abweichungen betrugen:

– 0,03      – 0,37      – 0,35      – 0,74      + 0,04%.

Bei den ersten vier Versuchen war der Niederschlag etwas schwammig, nur im letzteren Fall hatte er schönes Aussehen. Bei der Mehrzahl der Versuche konnte in der abgelassenen Flüssigkeit Cadmium mit Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen werden.

b) Aus Sulfatlösung + 0,5 ccm konz. Schwefelsäure; Temp. 60°.

Die gefundenen Abweichungen betrugen: – 0,36 + 0,16%. Der Niederschlag war etwas schwammig.

c) Aus Cadmiumsulfat + 3 g Na-Acetat + 3 Tropfen Eisessig; Temp. 60°.

Die gefundene Abweichung betrug: – 0,11%. Die Beschaffenheit des Niederschlags ist ungünstig, die Arbeitsweise daher ungeeignet.

d) Aus Cadmiumsulfat + Ammonsulfat + Ammoniak; Temp. 60°. Die Fehler sind sehr erheblich, das Aussehen der Elektrode ist zwar sehr schön, aber offenbar ist das Messing unter Mitwirkung von Luft durch Ammoniak angegriffen worden, sodass erhebliche Verluste (7–10%) eingetreten sind. Ausserdem ist mit der Auflösung von Cadmium zu

<sup>1)</sup> Es scheinen aber ausserdem Rechen- oder Druckfehler vorzuliegen.

rechnen<sup>1)</sup>, wie auch unter diesen Umständen die Störung durch Ammonsalze stärker in Betracht kommen könnte (vergl. jedoch S. 421).

e) Aus Cadmiumsulfat + KOH bis zur alkalischen Reaktion + KCN bis zur Auflösung des Niederschlags; Temp. 60°.

Die gefundenen Abweichungen betrugen: — 0,64, bezw. — 0,45%. Das Aussehen des Metalls ist zunächst glänzend, es ändert sich jedoch offenbar infolge von Oxydation in unerwünschter Weise (vergl. hierzu auch die Befunde von Michoff S. 420).

10. Blei. Die Abscheidung des Bleis an einer Hg-Kathode wird nach Paweck und Walther aus alkalischer Lösung vorgenommen. Die Konzentration des Elektrolyten an Lauge ist hierbei von grosser Bedeutung. Zu Beginn der Elektrolyse scheiden sich auf der Anode<sup>2)</sup> immer kleine Mengen Blei(4)-oxyd ab, das aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet, wenn genügend Alkali zugegen ist. Die Menge NaOH, mit der Paweck gearbeitet hat (5 g NaOH = 12,5 ccm 40%ige wässrige Lauge auf ein Gesamtvolumen von etwa 100 ccm), scheint uns zu klein zu sein, da das anodisch gebildete Blei(4)-oxyd während der Elektrolyse nicht in Lösung geht, selbst dann nicht, wenn die Elektrolysendauer verdoppelt und nachträglich NaOH hinzugefügt wird. Hingegen ist eine zu grosse Menge Lauge nicht empfehlenswert, da sich dann in beträchtlichen Mengen Alkaliamalgam bildet, das beim Auswaschen nur sehr langsam in Lösung geht und daher eine Fehlerquelle darstellen kann. Die Versuche zeigten, dass die besten Ergebnisse mit einer Lösung erzielt werden, die folgende Zusammensetzung hat: Etwa 0,15 g Pb (als Nitrat) + 20 bis 30 ccm 40%ige Lauge (= 10 bis 15 g NaOH) in einem Gesamtvolumen von etwa 80 ccm. (Zu Beginn beträgt die Temperatur etwa 20°; während des Versuchs steigt sie auf 60—70°).

Tabelle 1.

| Nr.                | 40 %ige<br>Natron-<br>lauge<br>ccm | Amp.   | Dauer<br>Min. | Pb<br>gegeben | Pb<br>gefunden | Differenz |        |
|--------------------|------------------------------------|--------|---------------|---------------|----------------|-----------|--------|
|                    |                                    |        |               |               |                | mg        | %      |
| 31 f <sup>3)</sup> | 20                                 | 0,75—2 | 20            | 0,1506        | 0,1506         | 0,0       | 0,0    |
| 24 g               | 20                                 | „      | 30            | 0,1506        | 0,1505         | — 0,1     | — 0,06 |
| 41 f               | 25                                 | „      | 20            | 0,1506        | 0,1506         | 0,0       | 0,0    |
| 73 f               | 30                                 | „      | „             | 0,1420        | 0,1420         | 0,0       | 0,0    |
| 106 g              | 30                                 | 0,75—3 | „             | 0,1013        | 0,1014         | + 0,1     | + 0,1  |

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu Hildegard Ehrig, Ztschrft. f. anorg. Chem. **206**, 385 (1932).

<sup>2)</sup> Wir benutzten an Stelle einer Spiralanode eine Perkin-Elektrode.

<sup>3)</sup> f bedeutet feinmaschige, g grobmaschige Elektrode.

Die Stromstärke ist auch von Bedeutung. 0,5–1 Amp. reichen nicht aus, um alles Blei in 30 Minuten abzuschcheiden; die Ergebnisse sind zu niedrig (Abweichung – 19,2, bzw. 22,8%) und das Elektrat zeigt eine deutliche Reaktion auf Pb. Eine Stromstärke von 4 Amp. ist zu hoch: es entwickelt sich sehr viel Gas ( $H_2$ ); dadurch wird das Amalgam schwammig, was Verluste verursacht (Abweichung 1,9%). 2 Amp. stellt die günstigste Stromstärke dar. Es ist jedoch zu empfehlen, die Elektrolyse bei 0,75 Amp. zu beginnen und während der ersten 10 Minuten die Stromstärke allmählich bis auf 2 Amp. zu steigern. Unter diesen Umständen kann nach 20 Minuten eine vollkommene Abscheidung von etwa 0,15 g Blei erzielt werden. Wenn kürzere Zeit elektrolysiert wird<sup>1)</sup>, ist die Pb-Abscheidung unvollständig. Das Elektrat ist nach allen Bestimmungen mit  $H_2S$  auf  $Pb^{++}$  geprüft worden.

Das Auswaschen der Kathoden nach beendigter Elektrolyse muss längere Zeit fortgesetzt werden, um das gebildete Na-Amalgam zu zersetzen. Wenn dies nicht sorgfältig und mit einer ausreichenden Menge Wasser ausgeführt wird, erhält man nicht vollkommen befriedigende Ergebnisse. Am günstigsten ist ein langsames Auswaschen unter Stromschluss mit viel destilliertem Wasser (2–3 l), dem 1–2 Tropfen Phenolphthalein zugefügt sind, bis das Waschwasser nicht mehr rot wird. Die Vorteile des Auswaschens in Gegenwart von Phenolphthalein sind aus der folgenden Gegenüberstellung ersichtlich.

| Auswaschmethode                               | Pb gegeben.<br>g | Pb gef.<br>g | Differenz<br>mg |
|---|------------------|--------------|-----------------|
| Destilliertes Wasser mit Phenolphthalein . .  | 0,1013           | 0,1014       | + 0,1           |
|   | 0,1013           | 0,1012       | – 0,1           |
| Destilliertes Wasser ohne Phenolphthalein . . | 0,1013           | 0,1023       | + 1,0           |
|   | 0,1013           | 0,0993       | – 2,0           |

In einem Fall ist also offenbar nicht genügend, im anderen zu lange ausgewaschen worden. Dieser Umstand ist erst später erkannt und daher bei der Mehrzahl der Versuche (s. unten) nicht berücksichtigt worden.

Man kann allgemein sagen, dass bei Einhaltung aller oben beschriebenen Bedingungen die Anode frei von Blei(4)-oxyd und die mit Blei bedeckte Kathode vollkommen glänzend und silberweiss sein wird. Wenn die Elektrolyse nicht genau unter den angegebenen Bedingungen ausgeführt wird, sind ungenügende Ergebnisse zu erwarten.

<sup>1)</sup> Von den zahlreichen Versuchen (über 100) werden hier nur die entscheidenden Ergebnisse mitgeteilt. Die Dauer einer Elektrolyse belief sich allgemein auf 20 und 30 Minuten, auf die Auflösung des anodisch gebildeten  $PbO_2$  wurde immer geachtet.

Bei einer grösseren Anzahl (35) von Bestimmungen, die unter Bedingungen ausgeführt worden sind, die sich als brauchbar erwiesen hatten<sup>1)</sup>, ergab sich eine mittlere Abweichung von 0,49% (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) und von -0,10% (bei Berücksichtigung des Vorzeichens). Unter den 35 Ergebnissen finden sich 5 mit einem Fehler über 1% (nämlich -1,2; -1,1; +2,5; +1,8; -2,2%), sodass das Gesamtergebnis hinsichtlich der Verlässlichkeit der Resultate, sofern nicht eine grössere Anzahl von Bestimmungen ausgeführt wird, doch nicht so befriedigend ist, wie es nach den oben angegebenen Werten für die mittlere Abweichung den Anschein hat. Die negativen Fehler sind der Zahl nach vorherrschend (26). Die mittlere negative Abweichung beträgt 0,40% gegenüber der mittleren positiven Abweichung bei 9 Versuchen von 0,76%.

Die weiteren Versuche von Michoff beziehen sich auf die Bestimmung des Eisens, Nickels, Wismuts, des Zinks und des Cadmiums an Elektroden, die nach seinen Angaben (S. 410) vorbereitet worden waren.

11. a) Eisen. Elektrolyt:  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung, die in einem Gesamtvolumen von etwa 80 ccm 0,07 g Fe enthielt und der 5 g Borax und 2—3 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (bis zur Auflösung der entstandenen Abscheidung) zugefügt wurden. Versuchstemperatur 70—80° C (nach Paweck und Walther).

Tabelle 2.  
Ergebnisse der Eisenbestimmungen.

| Nr. | Amp. | Volt    | Dauer<br>Min. | Fe geg.<br>g | Fe gef.<br>g | Differenz |        |
|-----|------|---------|---------------|--------------|--------------|-----------|--------|
|     |      |         |               |              |              | mg        | %      |
| 1   | 1—2  | 1,8—3,4 | 30            | 0,0756       | 0,0795       | + 3,9     | + 5,1  |
| 2   | 1—2  | 1,8—3,5 | 25            | 0,0756       | 0,0783       | + 2,7     | + 3,6  |
| 3   | 1—3  | 2 —3,6  | 100           | 0,0756       | 0,0684       | - 7,2     | - 9,5  |
| 4   | 1—2  | 2 —3    | 100           | 0,0756       | 0,0840       | + 8,4     | + 11,1 |
| 5   | 1—2  | 2 —3    | 60            | 0,0756       | 0,0686       | - 7,0     | - 9,9  |
| 6   | 1—3  | 2 —4    | 60            | 0,0756       | 0,0840       | + 8,4     | + 11,1 |

Das Aussehen der Elektroden ist ganz verschieden — mattgrau mit schwarzen Flecken oder silberglänzend. Die Tabelle zeigt, dass die Ergebnisse vollkommen ungenügend sind. Das Eisenamalgam geht sehr schwer wieder in Lösung. Im Gegensatz hierzu haben Paweck und Walther bei je einem Versuch mit Eisen(2)- und Eisen(2)-Ammonium-sulfat durchaus befriedigende Ergebnisse erhalten, denn die Abweichungen betragen nur 0,025, bzw. 0,06% oder bezogen auf 100 T. Eisen 0,05, bzw. 0,10%.

<sup>1)</sup> Das dabei zum Auswaschen verwendete Wasser war jedoch nicht mit Phenolphthalein versetzt worden.



b) Nickel. Elektrolyt:  $\text{NiSO}_4$  (etwa 0,11 g Ni) + 0,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  +  $\text{HCOOH}$  (50%ig bis zur Auflösung des Niederschlags + 8 ccm). Gesamtvolumen 80 ccm. Temperatur 50° C.

Tabelle 3.  
Ergebnisse der Nickelbestimmungen.

| Nr. | Amp.    | Volt | Dauer<br>Min. | Ni geg.<br>g | Ni gef.<br>g | Differenz |       |
|-----|---------|------|---------------|--------------|--------------|-----------|-------|
|     |         |      |               |              |              | mg        | %     |
| 1   | 0,5—2   | 1,5  | 40            | 0,1164       | 0,1087       | — 7,7     | — 6,6 |
| 2   | 0,5—2,5 | 2,0  | 40            | 0,1164       | 0,1084       | — 8,0     | — 6,9 |
| 3   | 1—3     | 2,3  | 50            | 0,1164       | 0,1264       | + 10,0    | + 8,6 |
| 4   | 1—2     | 1,5  | 60            | 0,1164       | 0,1102       | — 6,2     | — 5,3 |

Das Amalgam zeigt mattgraues und fleckiges Aussehen. Bei höherer Badtemperatur wird es blank und gleichmäßig, was aber die Analyseergebnisse nicht verbessert. Die Auflösung des Ni-Amalgams ist ebenso schwierig wie die des Fe-Amalgams. — Auch beim Nickel ist es uns nicht gelungen, die von Paweck und Walther gemachten Feststellungen zu bestätigen.

c) Zink. Die Abscheidung wurde aus:  $\alpha$ ) alkalischer,  $\beta$ ) schwefelsaurer und  $\gamma$ ) essigsaurer Lösung vorgenommen.

$\alpha$ ) Abscheidung aus alkalischer Lösung. Elektrolyt:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (etwa 0,15 g Zn) + 8 g NaOH. Gesamtvolumen 80 ccm. Temperatur 80° C.

$\beta$ ) Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung. Elektrolyt:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (etwa 0,15 g Zn) + 6 bis 8 Tropfen konz. Schwefelsäure. Gesamtvolumen 80 ccm. Temperatur 20° C.

$\gamma$ ) Abscheidung aus essigsaurer Lösung. Elektrolyt:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (etwa 0,15 g Zn) + 3 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  + 0,5 ccm 50%ige Essigsäure. Gesamtvolumen 80 ccm. Temperatur 70° C.

Die Ergebnisse der Versuche sind aus den folgenden Tabellen zu ersehen.

Tabelle 4.  
Zink aus alkalischer Lösung.

| Nr. | Amp. | Volt | Dauer<br>Min. | Zn geg.<br>g | Zn gef.<br>g | Differenz |        |
|-----|------|------|---------------|--------------|--------------|-----------|--------|
|     |      |      |               |              |              | mg        | %      |
| 1   | 2    | 3    | 20            | 0,1567       | 0,1573       | + 0,6     | + 0,38 |
| 2   | 2    | 3    | 20            | 0,1567       | 0,1568       | + 0,1     | + 0,06 |
| 3   | 2    | 3    | 25            | 0,1567       | 0,1579       | + 1,2     | + 0,77 |
| 4   | 2,5  | 3,2  | 25            | 0,1567       | 0,1580       | + 1,3     | + 0,83 |

Tabelle 5.  
Zink aus schwefelsaurer Lösung.

| Nr. | Amp. | Volt | Dauer<br>Min. | Zn geg.<br>g | Zn gef.<br>g | Differenz |        |
|-----|------|------|---------------|--------------|--------------|-----------|--------|
|     |      |      |               |              |              | mg        | %      |
| 5   | 2    | 2,5  | 20            | 0,1567       | 0,1567       | + 0,0     | + 0,0  |
| 6   | 2    | 2,5  | 20            | 0,1567       | 0,1569       | + 0,2     | + 0,1  |
| 7   | 2,5  | 3,0  | 20            | 0,1567       | 0,1568       | + 0,1     | + 0,06 |
| 8   | 2,5  | 2,8  | 20            | 0,1567       | 0,1567       | + 0,0     | + 0,0  |

Tabelle 6.  
Zink aus essigsaurer Lösung.

| Nr. | Amp. | Volt | Dauer<br>Min. | Zn geg.<br>g | Zn gef.<br>g | Differenz |        |
|-----|------|------|---------------|--------------|--------------|-----------|--------|
|     |      |      |               |              |              | mg        | %      |
| 9   | 2    | 3    | 20            | 0,1567       | 0,1578       | + 1,1     | + 0,70 |
| 10  | 2    | 3    | 20            | 0,1567       | 0,1562       | — 0,5     | — 0,32 |
| 11  | 2    | 3    | 20            | 0,1567       | 0,1566       | — 0,1     | — 0,06 |
| 12  | 2    | 3    | 20            | 0,1567       | 0,1573       | + 0,6     | + 0,38 |

Die Abscheidung des Zinks gelingt hiernach am besten aus schwefelsaurer Lösung und ist vollkommen quantitativ. In allen 12 Fällen sahen die Elektroden glänzend und gleichmäßig aus. Das Zinkamalgam löst sich sehr leicht auf.

Die Abweichungen haben in der Mehrzahl der Fälle positives Vorzeichen, was offenbar mit der leichten Oxydierbarkeit zusammenhängt. In diesem Fall decken sich die hier gewonnenen Erfahrungen durchaus mit den Feststellungen der Herren Paweck und Walther.

d) Wismut. Elektrolyt:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (etwa 0,2 g Bi) + 0,5 ccm Salpetersäure (D 1,4). Gesamtvolumen 80 ccm. Temperatur 60° C.

Tabelle 7.  
Ergebnisse der Wismutbestimmungen.

| Nr. | Amp. | Volt | Dauer<br>Min. | Bi geg.<br>g | Bi gef.<br>g | Differenz |        |
|-----|------|------|---------------|--------------|--------------|-----------|--------|
|     |      |      |               |              |              | mg        | %      |
| 1   | 2    | 1,5  | 30            | 0,1917       | 0,1922       | + 0,5     | + 0,25 |
| 2   | 2,5  | 2    | 30            | 0,1917       | 0,1895       | — 2,2     | — 1,1  |
| 3   | 2,5  | 2    | 20            | 0,1917       | 0,1906       | — 1,1     | — 0,57 |
| 4   | 4    | 4    | 20            | 0,1917       | 0,1910       | — 0,7     | — 0,36 |

Anfangs bildet sich eine schwache Trübung durch Abscheidung von basischem Salz, die aber bald in Lösung geht. Die Elektroden sehen glänzend, aber fleckig aus. Die Auflösung des Wismuts bietet keine Schwierigkeiten.

e) Cadmium. Cadmium wurde aus schwefelsaurer und essigsaurer Lösung abgeschieden (vergl. auch S. 415).

$\alpha$ ) Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung. Elektrolyt:

1.  $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (etwa  $0,12 \text{ g Cd}$ ) +  $5 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4$  +  $0,5 \text{ ccm}$  Schwefelsäure. Gesamtvolumen  $80 \text{ ccm}$ . Temperatur  $60^\circ \text{ C}$ .

2.  $\text{CdSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (etwa  $0,07 \text{ g Cd}$ ) +  $0,5 \text{ ccm}$  Schwefelsäure. Gesamtvolumen  $80 \text{ ccm}$ . Temperatur  $60^\circ \text{ C}$ .

$\beta$ ) Abscheidung aus essigsaurer Lösung. Elektrolyt:  $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (etwa  $0,12 \text{ g Cd}$ ) +  $6 \text{ g CH}_3\text{COONa}$  +  $0,5 \text{ ccm}$  Eisessig, Gesamtvolumen  $80 \text{ ccm}$ . Temperatur  $60^\circ \text{ C}$ .

Tabelle 8.

Cadmium aus schwefelsaurer Lösung von  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (nach  $\alpha$  1).

| Nr. | Amp. | Volt | Dauer<br>Min. | Cd. geg.<br>g | Cd. gef.<br>g | Differenz |        |
|-----|------|------|---------------|---------------|---------------|-----------|--------|
|     |      |      |               |               |               | mg        | %      |
| 1   | 2    | 3    | 25            | 0,1298        | 0,1282        | — 1,6     | — 1,2  |
| 2   | 2,5  | 3,2  | 25            | 0,1298        | 0,1295        | — 0,3     | — 0,23 |
| 3   | 2,5  | 3    | 30            | 0,1298        | 0,1292        | — 0,6     | — 0,46 |
| 4   | 2,5  | 3    | 30            | 0,1298        | 0,1294        | — 0,4     | — 0,30 |

Tabelle 9.

Cadmium aus schwefelsaurer Lösung von  $\text{CdSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (nach  $\alpha$  2).

| Nr. | Amp. | Volt | Dauer<br>Min. | Cd. geg.<br>g | Cd. gef.<br>g | Differenz |        |
|-----|------|------|---------------|---------------|---------------|-----------|--------|
|     |      |      |               |               |               | mg        | %      |
| 5   | 2,5  | 3    | 25            | 0,0759        | 0,0750        | — 0,9     | — 1,2  |
| 6   | 2,5  | 3    | 25            | 0,0759        | 0,0771        | + 1,2     | + 1,5  |
| 7   | 2,5  | 3    | 25            | 0,0759        | 0,0726        | — 3,3     | — 4,3  |
| 8   | 2,5  | 3    | 25            | 0,0759        | 0,0760        | + 0,1     | + 0,13 |

Tabelle 10.

Cadmium aus essigsaurer Lösung (nach  $\beta$ ).

| Nr. | Amp. | Volt | Dauer<br>Min. | Cd. geg.<br>g | Cd. gef.<br>g | Differenz |        |
|-----|------|------|---------------|---------------|---------------|-----------|--------|
|     |      |      |               |               |               | mg        | %      |
| 9   | 2,5  | 3    | 25            | 0,1298        | 0,1282        | — 1,6     | — 1,3  |
| 10  | 2,5  | 3,2  | 25            | 0,1298        | 0,1295        | — 0,3     | — 0,23 |
| 11  | 2,5  | 3    | 30            | 0,1298        | 0,1292        | — 0,6     | — 0,46 |
| 12  | 2,5  | 3    | 30            | 0,1298        | 0,1294        | — 0,4     | — 0,30 |

Dem Aussehen nach sind die Elektroden glänzend und silberweiss. Die Auflösung des Cadmiums erfolgt leicht. Da Zink und Cadmium nahe verwandt sind, ist es überraschend, dass die Cd-Bestimmung aus schwefelsaurer Lösung (s. obige Tabellen) im Gegensatz zu den Ergebnissen beim Zink und zu den Befunden von Paweck und Walther nicht befriedigender

ausgefallen sind. Es könnte die Vermutung auftauchen, dass dies mit der geringeren Stromstärke zusammenhängen dürfte, mit der hier die Abscheidung (im Vergleich mit den Versuchen von Paweck und Walther) ausgeführt worden ist. Allein nach den Feststellungen, die von uns über den Einfluss von Ammonsalzen bei der Abscheidung des Eisens gemacht worden sind (vergl. S. 405) wäre zu erwarten, dass die (negativen) Abweichungen, soweit sie auf die Gegenwart von Ammonsalz zurückzuführen sind, bei grösseren Stromstärken grösser ausfallen sollten, während die Unterschiede in den Abweichungen gerade im entgegengesetzten Sinn liegen. Es ist aber offenbar auch an die lösende Wirkung der Säure zu denken, die in Gegenwart von mehr Ammonsalz infolge der stärkeren Abstumpfung der Säure durch Bildung von Hydrosulfat-Ion schwächer ist. Es wird dann verständlich, dass mit den Bedingungen, unter denen die in Tab. 8 verzeichneten Resultate erhalten worden sind, besser stimmende Resultate erzielt worden sind, als nach den Angaben unter  $\alpha$  2 (Tab. 9). Die auf der Bildung von Ammoniumamalgam beruhende Störung der Ammonsalze tritt anscheinend an der starren Hg-Kathode weniger stark in Erscheinung, weil weniger Quecksilber zur Aufnahme von Ammonium zur Verfügung steht als bei der flüssigen Quecksilberkathode.

### Zusammenfassung.

Diese Untersuchung ist ausgeführt worden, um darüber Aufschluss zu gewinnen, zu welchen elektrolytischen Metallbestimmungen die flüssige, bezw. starre (Pawecksche) Quecksilberkathode besser geeignet ist.

Nach den bereits vorliegenden Erfahrungen konnte angenommen werden, dass weder die eine noch die andere für die verschiedenen Metalle gleich gut brauchbar ist und dass daher keiner von ihnen vor der anderen generell der Vorzug gegeben werden kann.

Nach den in dieser Abhandlung niedergelegten Erfahrungen kann in Übereinstimmung mit den Befunden von Paweck als feststehend angenommen werden, dass die starre Quecksilberkathode sich zur Bestimmung von Zink aus saurer, besonders aber aus schwefelsaurer Lösung in ausgezeichnete Weise eignet.

Nicht ganz so sicher gilt dies für Cadmium. Die noch bestehenden Abweichungen in den Befunden dürften sich durch Variation in der Konzentration der Schwefelsäure, bezw. von Ammonsulfat (oder wohl besser von Alkalisulfat) beheben lassen (vergl. oben).

Ebenso gelingt die Abscheidung von Wismut nach den Angaben von Paweck und Walther und die Bestimmung von Blei aus alkalischer Lösung. Für diese Arbeitsweise werden durch Herrn M. Michoff einige Abänderungsvorschläge hinsichtlich der Verquickung, des Zusatzes von



NaOH, der Stromstärke und der Behandlung der Elektroden bei der Unterbrechung zum Zweck der Entfernung des entstandenen Natriumamalgams gemacht. Um zu erkennen, ob hinreichend ausgewaschen worden ist, verwendet man am besten Wasser, das mit Phenolphthalein versetzt worden ist.

Für die Bestimmung von Eisen und Nickel haben wir die Angaben von Paweck und Walther nicht bestätigen können. Es ist uns nicht gelungen, in diesen Fällen befriedigende Ergebnisse zu erzielen. Zur Bestimmung dieser Metalle ist die flüssige Hg-Kathode ohne Zweifel besser geeignet; mit dieser können ganz ausgezeichnete Bestimmungen ausgeführt werden. Ebenso dürfte sich die Bestimmung von Quecksilber an der flüssigen Hg-Kathode mit grösserer Sicherheit ausführen lassen, als mit der Paweckschen Elektrode wegen der durch das Verdampfen beim Trocknen möglichen Verluste.

Die Abhandlung bringt auch (in Abschnitt 2) Angaben über die Reinigung von Quecksilber und über die Behebung von Fehlerquellen, die beim Arbeiten mit der flüssigen Hg-Kathode in Betracht kommen.

Den oben genannten Mitarbeitern möchte ich für ihre hingebende Unterstützung bei Ausführung der Versuche meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Ausserdem gebührt mein aufrichtigster Dank Frl. Dr. Bertha Marie Schall und Frl. Dr. Erna Brennecke, der besonders eingehende Erfahrungen über das Arbeiten mit der flüssigen Hg-Kathode zur Seite stehen, für die mir durch Rat und Tat gewährte Hilfe.

*Leipzig, im April 1933.*

*Chemische Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität.*

---

## Über einige Trennungen von Metallen der Schwefelammonium- und der Erdalkaligruppe.

Von

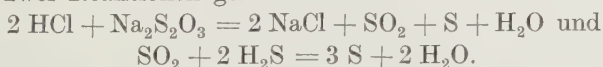
Albert Krüger.

[Eingegangen am 22. April 1933.]

Zur Bestimmung des Zinks neben Eisen bestehen zwei Möglichkeiten, nämlich die Ausfällung desselben nach voraufgegangener Entfernung des Eisens oder die unmittelbare Abscheidung des Sulfids aus eisenhaltiger Lösung. Den ersten Weg verfolgt die allgemein angewendete Acetatmethode. Aber gerade für die Zinktrennung hat sie sich als wenig geeignet erwiesen. Wenn Eisen in grösserer Menge vorhanden ist, muss die Fällung mehrmals wiederholt werden, die Anhäufung der Filtrate ist lästig, Zinksulfid scheidet sich aus essigsaurer Lösung in schleimiger

Form und bei dem hohen Alkaliengehalt unvollständig ab. Dem so auftretenden Bedürfnis nach einer einfacheren Methode könnte durch ein Verfahren der zweiten Art abgeholfen werden. Ein solches ist auch schon bekannt durch einen von L. Schneider<sup>1)</sup> zur Bestimmung von Zink in Blenden gemachten Vorschlag. Nach diesem soll die schwach saure Lösung des Zink- und Ferrosulfats in der Wärme  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt werden und dann 12–18 Stunden stehen. Soweit die ursprüngliche Vorschrift<sup>2)</sup>. Da sich aber gezeigt hat, dass dann noch wesentliche Mengen von Zink in Lösung geblieben sind, soll das Zinksulfid nun abfiltriert, das Filtrat auf 200 *ccm* eingedampft, nahezu neutralisiert und nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Da die Methode sich in dieser Form bewährt hat und seit vielen Jahren in der Industrie zu Schiedsanalysen benutzt wird, muss man fragen, warum sie nicht als ein zur Trennung dieser Metalle allgemein anwendbares Verfahren in den Lehrbüchern empfohlen wird. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, dass sie durch das Notwendigwerden einer Nachfällung ihre ursprüngliche Einfachheit verloren hat. Aus dieser Sachlage ergab sich der Anlass zu neuen Versuchen über das Verfahren der Zinkabscheidung aus eisenhaltiger Lösung mit dem Ziel, das Sulfid durch eine einmalige Fällung quantitativ zu gewinnen.

Der Schneiderschen Methode liegen folgende Reaktionen zugrunde: Zinklösungen mit geringem Mineralsäuregehalt werden durch Schwefelwasserstoff fast vollständig gefällt, Ferrosalze bleiben unter denselben Bedingungen unzersetzt. Dem ist noch hinzuzufügen, dass einerseits die Ausfällung des Zinksulfids dadurch vollständig gemacht werden kann, dass man die zugefügte und die durch die Reaktion freigewordene Säure abstumpft, und dass andererseits eine Lösung von Ferrosulfat auch dann nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, wenn sie keine freie Säure enthält. Damit ist ein Weg gezeigt, die Trennung aus einer annähernden zu einer vollständigen zu machen; zugleich tritt aber die Aufgabe hervor, eine Ferrosalz enthaltende saure Lösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff zu neutralisieren, ohne dass Ferrosulfid entsteht. Die Anwendung von Laugen oder Ammoniak ist also auszuschliessen, es muss ein Abstumpfungsverfahren angewendet werden, durch das Hydroxyl-Ionen nicht freigemacht werden. Ein solches ist durch die Verknüpfung der folgenden zwei Reaktionen gefunden worden:



Wenn man diese Reaktionen als Versuch für sich ausführt und durch Erwärmen beendet, findet man die Flüssigkeit neutral. Man kann also

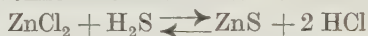
<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrift. **22**, 562 (1883).

<sup>2)</sup> Das Folgende nach Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., II, S. 463 Anm. (1922).

aus einer Zinklösung, die bei schwach saurer Reaktion gefällt worden ist, den zurückgebliebenen Rest gewinnen, wenn man eine Lösung von Thiosulfat hinzufügt und darauf wieder Schwefelwasserstoff einleitet.

### Fällung des Zinks aus reiner Lösung.

Dieser einfachere Fall muss vorweg behandelt werden, weil das Abfiltrieren des Zinksulfids von jeher die grössten Schwierigkeiten bereitet hat und noch immer Vorschriften angegeben werden, die auf der Fällung aus essigsaurer Lösung beruhen und zu Niederschlägen von schleimiger Form führen. Diese sollen nach einem neueren Vorschlag durch Mitfällung von Quecksilbersulfid filtrierbar gemacht werden. Da nun Finkener schon vor Jahren gezeigt hat, dass man den Niederschlag aus schwach mineralsauren Lösungen in körniger Form erhält, müsste dieser Vorschlag unzeitgemäß erscheinen, wenn nicht auch sein Verfahren an einer Unvollkommenheit litte. Gemäß der Gleichung



tritt durch die Bildung freier Salzsäure ein Gleichgewicht ein, bei dem, der Konzentration der Zinklösung entsprechend, mehr oder weniger Metall ungefällt bleibt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Hemmung durch Massenwirkung des Schwefelwasserstoffs überwunden werden kann, aber doch nur bis zu einer gewissen Grenze. So fand St. Urbasch<sup>1)</sup>, dass eine Lösung von Zinkchlorid, die in 100 *ccm* 0,15 *g* Zink enthielt und mit 1 *ccm* *n*-Salzsäure angesäuert war, bei Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte nach 10stündigem Stehen vollständig ausgefällt war, nicht aber, wenn 1,5 *ccm* der Säure zugesetzt waren<sup>2)</sup>. Dieser Rest fällt nun vollständig und in bester Beschaffenheit aus, wenn Thiosulfat zugegen ist. Das Verfahren ist demnach auf Zinklösungen beliebiger Konzentration anzuwenden.

### Ausführung.

Wenn in der Lösung freie Salz- oder Schwefelsäure in grösserer Menge vorhanden ist, muss sie durch Abdampfen, nicht durch Abstumpfen bis auf einen geringen Rest entfernt werden, da Ammon- und Alkalisalze die Fällung beeinträchtigen; es ist aber nicht nötig, Chloride in Sulfate umzuwandeln, hingegen muss Salpetersäure vollständig entfernt werden. Der Rückstand wird verdünnt, mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert und mit *n*-Salzsäure — 0,7 *ccm* auf 100 *ccm* — angesäuert. Man leitet nun bei 70° Schwefelwasserstoff ein, bis das Zink der Hauptsache nach ausgefallen ist, lässt eine Lösung von 1–2 *g* Natriumthiosulfat einfließen und leitet noch etwa 30 Minuten lang bei derselben Temperatur  $\text{H}_2\text{S}$  ein. Nach einer weiteren halben Stunde kann man filtrieren. Das Filtrat erweist sich dann als zinkfrei.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **46**, 125 (1922); vergl. diese Ztschrft. **65**, 100 (1924/25).

<sup>2)</sup> So erklären sich die widerspruchsvollen Angaben der Literatur, ob Zink aus saurer Lösung vollständig gefällt werden kann oder nicht. Es kommen in Betracht: 1. die zugesetzte, 2. die freiwerdende Säure und 3. der Schwefelwasserstoff als Masse (Dauer des Einleitens).

### I. Trennung des Zinks von Eisen, Nickel und Mangan.

Für diese Trennungen, die sich auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Sulfide gründen, bestehen zwei entgegengesetzte Forderungen, zwischen denen das Mittel gefunden werden soll: die Wirkung des Schwefelwasserstoffs soll stark genug sein, um das Zink vollständig auszufällen, soll aber nicht so weit gehen, dass Ferrosulfid oder Nickelsulfid mit niedergeschlagen wird. Nach Versuchen von Urbasch<sup>1)</sup> wird Zink aus eisen- oder nickelhaltigen Lösungen vollständig abgeschieden, wenn man den Schwefelwasserstoff bei 40° unter mäßigem Druck auf die schwach angesäuerte Lösung wirken lässt. Es hat sich aber gezeigt, dass die zweite Bedingung, Nichtfällung der schwarzen Sulfide, bei Anwendung von Überdruck nicht sicher erfüllt wird<sup>2)</sup>. Als Trennungsfaktor tritt hier die freiwerdende Säure auf, deren Betrag der Menge des Zinksalzes entspricht. Wenn also eine Substanz mit niedrigem Zinkgehalt vorliegt, besteht die Gefahr, dass Eisen- oder Nickelsulfid mitgefällt wird. Bei Anwendung des Thiosulfatverfahrens wird die freie Säure abgestumpft und der Zinkgehalt ist ohne Einfluss auf die Trennung. Aber auch in diesem Fall muss auf die beiden gegensätzlichen Forderungen Rücksicht genommen werden. Erstens: für die Vollständigkeit der Zinkfällung kommt in Betracht, dass beim Auflösen von Metallsalzen eine geringe Säurereaktion eintritt und daher aus der Eisen- oder Nickelsalz enthaltenden Flüssigkeit der Zinkrest nicht mit gleicher Geschwindigkeit ausfällt, wie aus reiner Lösung; deswegen ist es nötig, mit dem Abfiltrieren des Niederschlags mehrere Stunden zu warten. Ferner ist zu beachten, dass die Gegenwart namhafter Mengen von Chloriden die Abscheidung des Zinksulfids verzögert; man dampft solche Lösungen deswegen mit Schwefelsäure ein; Nitrate müssen vollständig in Sulfate umgewandelt werden. Um der zweiten Forderung — Nichtfällung von Eisen- und Nickelsulfid — zu genügen, darf man die Endfällung nicht in der Wärme vornehmen und nicht beliebig lange fortführen. Wenn man die Lösung unvollständig sättigt (s. unten), kann man sie über Nacht stehen lassen, ohne dass Schwärzung eintritt. Im Filtrat vom Zinksulfid erscheint stets eine deutliche Trübung, die durch die weitergehende Zersetzung des Thiosulfats verursacht wird.

#### Ausführung.

##### Trennung des Zinks von Eisen.

Die Lösung wird mit einer zur Bindung der Kationen sicher hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und zur Entfernung der Salzsäure eingedampft; Salpetersäure muss vollständig vertrieben werden. Den Rückstand führt man mit 200–250 *ccm* Wasser in einen Erlenmeyerkolben über, setzt

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Vergl. H. und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, S. 257 (1930).



5 *ccm* gesättigtes Schwefligsäurewasser hinzu und kocht 15 Minuten. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert und auf 100 *ccm* mit 1,5–2 *ccm* n-Schwefelsäure versetzt. Nun leitet man bei 70° Schwefelwasserstoff ein; wenn nach 3 Minuten noch keine Fällung eingetreten ist, setzt man einige Tropfen einer Thiosulfatlösung hinzu. Sobald die Hauptmenge des Zinksulfids sich abgeschieden hat, wird der Gasstrom unterbrochen, eine Lösung von 1–2 g Thiosulfat zugefügt und nach 5 Minuten abgekühlt. Man giesst darauf die Hälfte der Flüssigkeit in ein anderes Gefäß über, leitet etwa 5 Minuten einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch und spült sie wieder zurück. Nach 5 Stunden kann man filtrieren, aber auch bei 10stündigem Stehen bleibt der Niederschlag eisenfrei.

Die Trennung des Zinks von Nickel und Mangan unterscheidet sich von der beschriebenen nur dadurch, dass die Reduktion fortfällt. Kobalt verhält sich abweichend; es wird mit dem Zinksulfid teilweise niedergeschlagen als eine unbekannte Verbindung von grünlicher Farbe. Wenn man nicht einen anderen Weg zur Trennung einschlagen will, ist die Fällung zu wiederholen. Zur Bestimmung des Zinks wurde der beigemengte Schwefel zunächst durch vorsichtiges Erhitzen verjagt und darauf das Sulfid zu Oxyd abgeröstet.

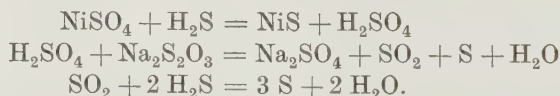
Ergebnisse einiger quantitativer Versuche:

| Angewendet:                | Gefunden:                  |
|----------------------------|----------------------------|
| I. 0,1496 g Zn; 0,30 g Fe  | 0,1867 g ZnO = 0,1500 g Zn |
| II. 0,1416 g Zn; 0,20 g Fe | 0,1770 g ZnO = 0,1422 g Zn |
| III. 0,0683 g Zn; 4,0 g Fe | 0,0842 g ZnO = 0,0677 g Zn |
| IV. 0,1402 g Zn; 0,15 g Ni | 0,1747 g ZnO = 0,1404 g Zn |

Zu III. Aus konzentrierteren Ferrosalzlösungen fällt Zinksulfid mit grauer Farbe. Die Hauptmenge des Eisens wurde zunächst als Ferri-chlorid durch Ausäthern entfernt.

## II. Fällung von Sulfiden der Schwefelammongruppe und ihre Trennung von den alkalischen Erden.

Der einfachste Weg, die Metalle, welche das Zink begleiten, in dem Thiosulfat und Schwefelwasserstoff enthaltenden Filtrat zu bestimmen, ist ihre Fällung als Sulfide. Wie schon oben erwähnt ist, werden sie durch blosses Erhitzen des Filtrats erhalten, leichter und vollständiger bei Anwendung von Überdruck. Die Reaktionen verlaufen in gleicher Art, wie bei der Zinkabscheidung unter gewöhnlichem Druck, z. B. mit Nickelsulfat:



Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, dass die Reaktion unter Druck weitergeht; das Thiosulfat zerfällt unter Bildung von Natrium-, bzw. Ammoniumsulfid, das durch Aufnahme von Schwefel

zu Polysulfid wird und der Flüssigkeit eine gelbliche Färbung verleiht. Sie reagiert schwach alkalisch, da nur ein Teil des Salzes zersetzt wird. Eisen, Mangan<sup>1)</sup>, Nickel und Kobalt werden in körniger, gut durchlässiger Form abgeschieden, ohne sich teilweise kolloid zu lösen. Namentlich für die Bestimmung der ersten beiden Metalle tritt dadurch eine wesentliche Erleichterung gegenüber dem bisherigen Fällungsverfahren ein. Zink wird wie unter gewöhnlichem Druck gefällt, sodass man alle zweiwertigen Metalle dieser Gruppe anstatt durch Schwefelammonium auf diese Weise abscheiden kann. Das bedeutet nicht nur wegen der Form des Niederschlags einen Vorteil, sondern auch wegen der besseren Trennung von den Erdalkalien. Die Flüssigkeit ist kohlenstofffrei, sodass sich keine Carbonate der Erdalkalien abscheiden können. Ferner wurde festgestellt, dass sich durch die Reaktion kein Sulfat bildet: Barium und Strontium gelangen nicht in den Niederschlag. In dem Filtrat von den Sulfiden befindet sich der Überschuss von Thiosulfat und man könnte befürchten, dass dadurch die Fällung der Erden gestört werden würde. Das ist aber nicht der Fall, wenn man das Ansäuern der Flüssigkeit und damit die Abscheidung von Schwefel vermeidet. Zur Fällung der Erdalkalien mit Ammoniumcarbonat und des Magnesiums mit Ammoniumphosphat ist ein voraufgehendes Ansäuern unnötig, Barium kann aus alkalischer Lösung mit Ammoniumsulfat gefällt werden.

#### Fällung des Eisens.

Man versetzt das vom Zinksulfid anfallende Filtrat in einem Druckgefäß mit 1–2% Ammoniumchlorid und mit Natriumthiosulfat in einer zur Fällung des Eisens sicher hinreichenden Menge, sättigt die kalte Lösung durch anhaltendes Einleiten mit Schwefelwasserstoff und erhitzt sie eine halbe Stunde in siedendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Flüssigkeit klar ab; sie muss noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechen und darf keine Eisenreaktion geben. Der Niederschlag wird unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln filtriert und im Porzellantiegel zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abgeröstet. Wenn kleine Teile des Sulfids fest am Glase haften, löst man sie in starker Salpetersäure und fällt sie als Eisenhydroxyd.

Bei den folgenden Trennungsversuchen wurde das Eisen nach diesem Verfahren bestimmt:

| Angewendet: |               | Gefunden:                                       |
|-------------|---------------|---|
| I.          | { 0,1382 g Zn | 0,1728 g ZnO = 0,1388 g Zn                      |
|             | { 0,1426 g Fe | 0,2034 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,1423 g Fe  |
| II.         | { 0,1308 g Zn | 0,1628 g ZnO = 0,1308 g Zn                      |
|             | { 0,0843 g Fe | 0,1204 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0842 g Fe. |

#### Bemerkungen über besondere Fälle.

1. Wenn Zink allein von den Erden getrennt werden soll, verfährt man nach Seite 425 und 426 „Ausführung“.

<sup>1)</sup> Die Fällung des Mangans ist nicht immer vollständig, wird es aber, wenn man nachträglich mit Ammoniak und wenig Schwefelammon erhitzt.

2. Bei Anwesenheit grösserer Metallmengen kann es vorkommen, dass der in der Flüssigkeit gelöste Schwefelwasserstoff zur Vollendung der Reaktion nicht ausreicht hat und der Inhalt der Flasche beim Öffnen nicht alkalisch reagiert. In diesem Fall kühlt man ab, sättigt mit Schwefelwasserstoff und wiederholt das Druckverfahren.

3. Wenn die Fällung sehr beträchtlicher Mengen der Metalle nicht zu umgehen ist, kann man folgendermaßen verfahren: Die neutrale Lösung wird mit der erforderlichen Menge Thiosulfat versetzt und in dem offenen, im Wasserbad auf 80–90° erhitzten Druckgefäß mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis die Hauptmenge der Metalle ausgefallen ist (10–20 Minuten). Nun kühlt man ab, sättigt mit Schwefelwasserstoff und fällt den Rest der Metalle unter Druck.

4. Wenn von Magnesium zu trennen ist, muss die nötige Menge Chlorammonium zugegen sein.

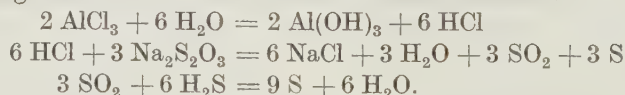
Man hat es bisher vermieden, Eisen mit Hilfe der Schwefelverbindung zu bestimmen, obwohl das allgemein angewendete Hydroxyd aus Glasgefäßen Kieselsäure aufnimmt, das Sulfid dagegen rein ausfällt; der Grund lag in der Schwierigkeit des Auswaschens. Auch Mangansulfid wird in sehr beständiger Form erhalten.

### III. Fällung von Aluminium- und Chromhydroxyd.

Die Tatsache, dass die Salze der schwachen Aluminiumbase in wässriger Lösung in hohem Grade hydrolytisch gespalten sind, hat zu vielfachen Versuchen geführt, das Hydroxyd durch Kochen dieser Salze mit Natriumthiosulfat zu fällen. Das Ergebnis war aber, dass diese Reaktion schon zum Stillstand kommt, bevor alles Aluminium niedergeschlagen ist<sup>1)</sup>. Nach den mit den Sulfiden gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass auch diese Reaktion durch das Hinzutreten von Schwefelwasserstoff zu Ende geführt werden könnte. Das hat sich auch durch folgenden Versuch bestätigt:

Eine Lösung von 0,8 g kryst. Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) und 3 g Natriumthiosulfat wurde in einer Druckflasche von 350 ccm Inhalt mit Schwefelwasserstoff gesättigt und eine halbe Stunde in siedendem Wasser erhitzt. Beim Öffnen der Flasche reagierte die Flüssigkeit alkalisch und roch deutlich nach Schwefelwasserstoff. Sie wurde in ein Becherglas übergeführt und zum Entfernen des freien Ammoniaks einige Zeit erhitzt. Nun konnte in der filtrierten Lösung kein Aluminium nachgewiesen werden.

Der Vorgang lässt sich in dieser Weise veranschaulichen:



Ein zweiter, ebenso angeordneter Versuch wurde mit einer Lösung von Chromchlorid ausgeführt; er ergab, dass nach diesem Verfahren auch Chromhydroxyd vollständig ausgefällt wird.

<sup>1)</sup> Auf dieser Reaktion beruht das Verfahren von G. Chancel; der Rest des Aluminiums wird mit Ammoniak gefällt. Compt. rend. **46**, 987 (1862); vergl. diese Ztschrft. **3**, 391 (1864).

Demnach sind auch die beiden noch fehlenden Glieder der Schwefelammoniumgruppe dieser Methode eingefügt und sie kann allgemein an Stelle des alten Verfahrens angewendet werden. Dadurch wird bei quantitativen Arbeiten die Möglichkeit geboten, die voluminösen, adsorptionsfähigen Fällungen des Ammoniumsulfids zu vermeiden, und da auch Aluminium- und Chromhydroxyd in körniger Form ausfallen, wird jede Kombination von Sulfiden und Hydroxyden in einer zur analytischen Behandlung geeigneten Beschaffenheit erhalten. Das muss sich auch bei der Trennung dieser Gruppe von den Erdalkalien und dem Magnesium auswirken. Namentlich das Letztere wird von dem Schwefelammoniumniederschlag in erheblichem Maß zurückgehalten. Deswegen wird beabsichtigt, nach dem neuen Verfahren über die Scheidung der Erden und des Magnesiums von der Schwefelammoniumgruppe eingehende Versuche anzustellen.

## Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Arsens als $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Von

J. Dick.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Bukarest.

[Eingegangen am 4. Mai 1933.]

Die wichtigste und genaueste aller Arsenbestimmungsmethoden ist unzweifelhaft die Magnesiumpyroarsenatmethode. Trotzdem weist das Verfahren Fehlerquellen auf, die wohl kaum umgangen werden können. Dies bezieht sich vor allem auf die Temperatur, die nötig ist, um das Magnesiumpyroarsenat gewichtskonstant zu erhalten, und auf die Art des Glühens, über die die verschiedensten und oft auffallende Widersprüche enthaltenden Angaben gemacht werden, von welchen wir bloss die von Levöl<sup>1)</sup>, H. Rose<sup>2)</sup>, G. C. Wittstein<sup>3)</sup>, R. E. O. Puller<sup>4)</sup>, L. F. Wood<sup>5)</sup>, B. Brauner<sup>6)</sup>, F. Reichel<sup>7)</sup>, C. Friedheim und P. Michaelis<sup>8)</sup>, J. Fages Virgili<sup>9)</sup> u. a. angegebenen zu erwähnen brauchen.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. et Phys. [3] 17, 501 (1846); vergl. diese Ztschrft. 14, 96 (1875); 34, 505 (1895).

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. 1, 418 (1862).

<sup>3)</sup> Diese Ztschrft. 2, 19 (1863).

<sup>4)</sup> Diese Ztschrft. 10, 62 (1871).

<sup>5)</sup> Americ. Journ. Science [3] 6, 368 (1875); vergl. diese Ztschrft. 14, 356 (1875).

<sup>6)</sup> Diese Ztschrft. 16, 57 (1877).

<sup>7)</sup> Diese Ztschrft. 20, 89 (1881).

<sup>8)</sup> Diese Ztschrft. 34, 505 (1895).

<sup>9)</sup> Diese Ztschrft. 44, 494 (1905).



Aus diesem Grund stellte man schon frühzeitig Versuche an, das Magnesiumammoniumarsenat als solches zu wägen, um das Glühen zu umgehen. Doch machten sich auch hier unüberwindliche Schwierigkeiten bemerkbar, und zwar infolge der Unmöglichkeit, im Trockenschrank konstantes Gewicht zu erhalten. Die zahlreichen Abänderungen der Analysenvorschriften bezüglich der Temperatur, bei der das Trocknen vorgenommen werden soll, und bezüglich der Art des Trocknens beweisen dies hinreichend. Von diesen Vorschriften wollen wir nur die von H. Rose<sup>1)</sup>, R. E. O. Puller<sup>2)</sup>, C. Rammelsberg<sup>3)</sup>, G. C. Wittstein<sup>4)</sup> u. a.<sup>5)</sup> erwähnen. Trotz aller Versuche muss aber ein Trocknen des Magnesiumammoniumarsenats im Trockenschrank und sein Berechnen nach einer der beiden Formeln:



als unzulänglich verworfen werden, und zwar infolge eines schwankenden Wassergehaltes bei 100–110° und seiner Zersetzung oberhalb dieser Temperatur, sodass bis heute als die einzig zulässige Wägungsform dieser Methode das Pyroarsenat zu betrachten ist<sup>6)</sup>.

Da ein direktes Wägen des Niederschlags und ein Umgehen des Glühens in diesem Fall grosse Vorteile hätte, abgesehen von den bekannten Vorzügen eines derartigen Verfahrens — wie hohes Molekulargewicht des zur Wägung gebrachten Niederschlags und Verminderung der Operationen, welche die unvermeidlichen Arbeitsfehler einer Methode verursachen — stellte ich Versuche an, den aus Arsenlösungen mittels Magnesiummischung erhaltenen Niederschlag, der bekanntlich die Zusammensetzung:



besitzt, als solchen zur Wägung zu bringen und das Arsen nach dieser Formel zu berechnen.

Ich veröffentlichte in dieser Zeitschrift zwei Aufsätze<sup>7)</sup>, in welchen ich zur Schnellbestimmung verschiedener Elemente, nach ihrem Aus-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. **76**, 537 (1849).

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **10**, 60 (1871).

<sup>3)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **7**, 544 (1874); vergl. diese Ztschrft. **14**, 96 (1875).

<sup>4)</sup> Diese Ztschrft. **2**, 19 (1863).

<sup>5)</sup> L. W. Winkler [Ztschrft. f. angew. Chem. **32**, 122 (1919); vergl. diese Ztschrft. **65**, 467 (1924/25)] versucht das Arsen als  $\text{MgNH}_4 \cdot \text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zu bestimmen, indem er den Niederschlag durch einen mit Wattebusch versehenen Kelchtrichter filtriert, ihn mit Methylalkohol benetzt, in einem Luftstrom und dann 24 Stunden lang über Chlorealcium trocknet. Das Verfahren ist jedoch sehr zeitraubend und umständlich.

<sup>6)</sup> F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 169 (1923).

<sup>7)</sup> Diese Ztschrft. **77**, 352 (1929); **82**, 401 (1930).

fallen nach den Vorschriften klassischer Methoden, ein Verfahren beschreibe, das in dem Auswaschen der in einen Porzellanfiltertiegel (Gooch-, Neubauertiegel) gebrachten Niederschläge mittels Alkohols und nachher mittels Äthers besteht und das neuerdings auch von anderer Seite als sehr genau und überaus wertvoll bezeichnet wurde<sup>1)</sup>.

Ich stellte nun Versuche an, das Arsen als Magnesiumammoniumarsenat mittels dieser Methodik zu bestimmen, indem ich es unverändert als



zur Wägung brachte.

In der Tat ist es mir gelungen, das Arsen, sowohl bei Anwesenheit grösserer Mengen (Makrobestimmung), als auch bei geringen Mengen (Halbmikrobestimmung) in dieser Form zu bestimmen.

Es sei noch bemerkt, dass ich gleichzeitig auch die verschiedenen Vorschriften bezüglich der Fällung und des Stehenlassens des Niederschlags eingehend untersuchte und Abänderungen vornahm, die vor allem eine Abkürzung der Analysendauer bezweckten.

#### Analysenvorschrift.

Man versetzt die konzentrierte Arsenlösung, die alles Arsen als Arsenat enthalten muss, mit Ammonchlorid (3–5 g) und Magnesiainmischung<sup>2)</sup> im Überschuss (10–15 ccm) und fügt tropfenweise konz. Salzsäure hinzu, bis sich der Niederschlag vollkommen auflöst. Jetzt fügt man 1 Tropfen Phenolphthalein hinzu, versetzt in der Kälte tropfenweise unter beständigem Umrühren mit 2,5%igem Ammoniak bis zur bleibenden Rötung und fügt nachher noch  $\frac{1}{3}$  des Gesamtvolumens an konz. Ammoniak hinzu.

Die Lösung soll nach dem Ausfällen und Hinzufügen von konz. Ammoniak für 0,1 g Arsen nicht mehr als 60–70 ccm betragen. Diese Bedingung kann bei obiger Arbeitsweise leicht erfüllt werden, da dem Verdünnen der Lösung beim Fällern mit 2,5%igem Ammoniak durch das Hinzufügen der Salzsäure in geringem Überschuss vorgebeugt wird. Aber auch im übrigen finde ich es ratsamer, die Salzsäure nach der Magnesiainmischung hinzuzufügen und dann mit 2,5%igem Ammoniak zu fällen.

Nun kühlt man die Probe gut ab (0–5°) und kann bereits nach 1–2 Stunden filtrieren. Man bringt den Niederschlag auf einen vorher mit Alkohol und dann mit Äther gewaschenen und im Vakuum 5 Minuten hindurch getrockneten, gewogenen Berliner Porzellanfiltertiegel ( $A_2$ – $B_2$ ), wäscht mit 2,5%igem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion,

<sup>1)</sup> A. A. Wassiljew und A. K. Sinkowskaja, diese Ztschrft. **89**, 262 (1932).

<sup>2)</sup> 70 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 55 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in 650 ccm Wasser gelöst und mit 25%igem Ammoniak auf 1 l ergänzt.

dann 5—6mal mit 95%igem Alkohol und schliesslich ebenso oft mit Äther gut aus<sup>1)</sup>, saugt etwa 5 Minuten lang gut ab, oder verflüchtigt den Äther 5 Minuten hindurch in einem Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur, trocknet die Aussenwände des Tiegels mit einem faserfreien leinenen Tuch ab, wägt und berechnet das Arsen nach der Formel:

$$\text{As } \% = \frac{a \cdot F \cdot 100}{S}$$

in der *a* die Auswage an  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , *S* die Einwage und  $F = 0,25901$  ( $\log - 1,41331$ ) ist.

Die Ergebnisse der Beleganalysen lassen erkennen, dass das Verfahren gute Dienste leisten wird, zumal sie sehr genau sind und sich eine Arsenbestimmung in etwa 2 Stunden ausführen lässt.

#### Beleganalysen.

| Nr. | Angewendet<br>$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$<br><i>g</i> | Filtriert<br>nach<br>Stunden | Gewogen<br>$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$<br><i>g</i> | Ge-<br>funden<br>As<br>% | Be-<br>rechnet<br>As<br>% |
|-----|---|------------------------------|---|--------------------------|---------------------------|
| 1   | 0,3846  | 1,5                          | 0,3560  | 23,97                    | 24,02                     |
| 2   | 0,1760  | 2                            | 0,1621  | 23,86                    | —                         |
| 3   | 0,3405  | 2                            | 0,3159  | 24,03                    | —                         |
| 4   | 0,4286  | 3                            | 0,3941  | 23,82                    | —                         |
| 5   | 0,4318  | 1                            | 0,3995  | 23,96                    | —                         |
| 6   | 0,5666  | 2,5                          | 0,5245  | 23,98                    | —                         |
| 7   | 0,5461  | 1                            | 0,5077  | 24,08                    | —                         |
| 8   | 0,4444  | 1                            | 0,4102  | 23,91                    | —                         |
| 9   | 0,4696  | 1,5                          | 0,4347  | 23,98                    | —                         |
| 10  | 0,2435  | 1                            | 0,2244  | 23,87                    | —                         |
| 11  | 0,4909  | 36                           | 0,4521  | 23,85                    | —                         |
| 12  | 0,6278  | 12                           | 0,5799  | 23,92                    | —                         |
| 13  | 0,3642  | 18                           | 0,3364  | 23,92                    | —                         |
| 14  | 0,5614  | 10                           | 0,5197  | 23,98                    | —                         |

Die Proben (11—14), bei welchen das Gesamtvolumen der Lösung auf 0,1 *g* Arsen 100 *ccm* erreicht und die nicht abgekühlt wurden, mussten natürlich länger stehen bleiben. Diese Proben können bekanntlich erst nach etwa 12 Stunden langem Stehen abfiltriert werden. Filtriert man sie nach 1—2 Stunden, so ergeben sie stets eine Differenz von 0,5—0,7% Arsen.

<sup>1)</sup> Man wäscht mit dem Alkohol und Äther stets der inneren Tiegelwand entlang, um die letzten Spuren des Wassers und nachher des Alkohols zu entfernen.

## Halbmikrobestimmung.

Auch geringe Mengen an Arsen können mittels dieses Verfahrens ermittelt werden. Man verfährt genau so, wie es bei der Makrobestimmung beschrieben wurde. Nur werden Mikroporzellanfiltrertiegel benutzt, die ein Gewicht von etwa 2 g haben. Man achte stets darauf, dass das Gesamtvolumen der Lösung 1—1,5 ccm nicht überschreite. Zum Auswägen der Proben kann auch eine gewöhnliche analytische Waage benutzt werden.

## Beleganalysen.

| Nr. | Angewendet   |          | Filtriert<br>nach<br>Stunden | Gewogen<br>$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>mg | Gefunden |          | Berechnet |                 |
|-----|--|----------|------------------------------|--|----------|----------|-----------|-----------------|
|     | $\text{AsO}_3\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br>mg | As<br>mg |                              |  | As<br>%  | As<br>mg | As<br>%   | Differenz<br>mg |
| 1   | 1,75   | 0,4204   | 4                            | 1,65   | 24,42    | 0,4274   | 24,02     | + 0,007         |
| 2   | 1,95   | 0,4684   | 2                            | 1,75   | 23,24    | 0,4533   | —         | — 0,015         |
| 3   | 4,55   | 1,0929   | 2                            | 4,20   | 23,91    | 1,0878   | —         | — 0,005         |
| 4   | 6,55   | 1,5733   | 3                            | 5,95   | 23,53    | 1,5411   | —         | — 0,032         |
| 5   | 7,0  | 1,6814   | 2                            | 6,40   | 23,68    | 1,6577   | —         | — 0,024         |

Die Proben werden gut abgekühlt und nach 2—4 Stunden filtriert. Nicht abgekühlte und verdünnte Proben müssen selbstredend länger stehen (12—24 Stunden). Wie aus den Ergebnissen der Beleganalysen ersichtlich ist, kann man mittels dieses Verfahrens 0,4 mg Arsen noch genau bestimmen.

## Eine neue maßanalytische Wismutbestimmung.

Von

C. Mahr.

[Eingegangen am 6. Mai 1933.]

Dem Endziel der analytischen Chemie, für jedes Element oder Ion eine einfache, rasche und dabei spezifische Bestimmungsmethode zu schaffen, ist man durch die Verwendung organischer Reagenzien wesentlich näher gekommen. Während aber das Verhalten der ausserordentlich zahlreichen organischen Verbindungen saurer, basischer oder komplexbildender Natur nur schwer im voraus zu übersehen ist, sind die Komplexverbindungen aus anorganischen Bestandteilen bedeutend besser und vollständiger bekannt. Zwar benutzt man schon von jeher die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung für zahlreiche analytische Trennungen, und insbesondere F. Feigl<sup>1)</sup> hat auf die Bedeutung der Komplexbildung, vor allem auch für die „Maskierung“ einzelner Elemente, nachdrücklich

<sup>1)</sup> Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 13, 16 ff (1931).



hingewiesen. Trotzdem scheint es, als ob die bereits bekannten oder noch aufzufindenden anorganischen Komplexverbindungen noch nicht systematisch genug zur analytischen Auswertung herangezogen worden seien. Auf Grund der Kosselschen Vorstellungen konnte A. Magnus<sup>1)</sup> über die Existenzmöglichkeit und die Stabilität von Komplex-Ionen Aussagen machen, die durch die Arbeiten von H. Remy und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> experimentell gestützt werden konnten. Doch dürfen diese Berechnungen in dem Fall, dass man sie auf analytische Probleme anwenden will, nicht überschätzt werden, denn für die analytische Brauchbarkeit ist die Schwerlöslichkeit einer gebildeten Verbindung maßgebend. Durch die Schwerlöslichkeit, bezw. durch das dadurch bedingte Ausscheiden aus dem homogenen Gleichgewicht kann aber gerade eine nur in geringer Konzentration vorhandene und energetisch benachteiligte Ionenart begünstigt werden. Darum müssen auch noch andere Gesichtspunkte herangezogen werden, wenn man über die Bildung von analytisch brauchbaren Verbindungen höherer Ordnung Aussagen machen will.

Als experimenteller Beitrag zur systematischen Anwendung anorganischer Komplexverbindungen in der analytischen Chemie sei eine neue maßanalytische Wismutbestimmung mitgeteilt. Die üblichen Bestimmungsmethoden des Wismuts leiden meist an dem Übelstand, dass in der zu analysierenden Lösung keine Halogen-Ionen anwesend sein dürfen. Dies ist insbesondere der Fall bei der Phosphatfällung<sup>3)</sup>, der Fällung als Selenit nach R. Berg und M. Teitelbaum<sup>4)</sup> und der Fällung als  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  nach C. Mahr<sup>5)</sup>. Wird jedoch die leichte Hydrolysierbarkeit der Wismut-Halogenidverbindungen benutzt, so führt dies zu Niederschlägen, die meist keine gute Wägungsform darstellen und umgefällt werden müssen. Zwei Verfahren vermeiden diese Schwierigkeiten: Die von R. Berg und O. Wurm<sup>6)</sup> angegebene Bi-Bestimmung als 8-Oxychinolinat der Wismutjodwasserstoffsäure und die Wismutbestimmung nach G. Spacu und G. Suciu<sup>7)</sup> als  $(\text{BiJ}_4)_2[\text{Co}(\text{en})_3]\text{J}$ . Insbesondere die Oxychinolinmethode ist für die Bestimmung kleiner Wismutmengen unentbehrlich. Als Nachteil ist ihre Unhandlichkeit bei grösseren Bi-Mengen, der hohe Preis der verwendeten Reagenzien sowie auch der Umstand anzusehen, dass sie noch durch Anwesenheit grösserer Chloridmengen gestört wird. Ähnliches gilt von der Festlegung des Bi-J-Komplexes als Kobalt-Äthylendiamin-Salz. Die im folgenden angegebene

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **124**, 289 (1922).

<sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 862 (1928); **66**, 401, 571 (1933).

<sup>3)</sup> L. Moser, Bestimmungsmethoden des Wismuts, S. 45 (1909).

<sup>4)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **189**, 101 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 210 (1931).

<sup>5)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 313 (1932).

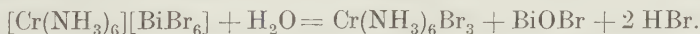
<sup>6)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1664 (1927).

<sup>7)</sup> Diese Ztschrft. **79**, 196 (1930).

Wismutbestimmung vermeidet diese Übelstände. Sie ist recht spezifisch, billig, einfach und rasch durchführbar und führt zu einer titrimetrischen Bestimmung, die mit den wohl stets zur Verfügung stehenden Lösungen von eingestellter Säure und Lauge durchzuführen ist. Ferner ist sie neben Quecksilber anwendbar, während in diesem Fall die Oxychinolinmethode versagt.

Die theoretische Grundlage der benutzten Reaktion ist folgende: Versetzt man eine Wismutsalzlösung mit wachsender Menge einer starken Kaliumbromidlösung, so löst sich der zuerst ausgefallene Niederschlag von  $\text{BiOBr}$  wieder auf und die Lösung färbt sich schwach gelb. Zweifellos liegen in der Lösung komplexe Wismut-Halogeno-Anionen vor. Bislang waren davon nur Verbindungen bekannt, die sich von einer Säure  $\text{H}_2\text{BiBr}_5$  ableiten. Jedoch war zu erwarten, dass in Analogie mit den Verhältnissen beim Wismutchlorid und auf Grund der Grössenverhältnisse der Ionen des Wismuts (Ionenradius  $1,12 \text{ \AA}$  nach V. M. Goldschmidt<sup>1)</sup>) und des Broms (Ionenradius  $1,96 \text{ \AA}$ ) auch das Ion  $(\text{BiBr}_6)'''$  in der Lösung vorläge. Es ist entsprechend den Anschauungen von K. Fajans<sup>2)</sup> wahrscheinlich, dass eine schwerlösliche Verbindung dann entstehen wird, wenn man dem koordinativ gesättigten  $\text{BiBr}_6$ -Ion ein ebenfalls gering hydrophiles Ion von ähnlichem Radius als Partner darbietet. Aus diesem Grund wurde die entstandene Lösung von  $\text{BiBr}_6'''$ ,  $\text{BiBr}_5''$  . . . mit einer Lösung von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  versetzt. Es entstanden sofort gelbe kristalline Niederschläge, von denen die Anwendbarkeit der Chromhexamminverbindung für eine Wismutbestimmung genauer untersucht wurde. Es ergab sich, dass die mit  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]'''$  erhaltene Verbindung die Zusammensetzung  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{BiBr}_6)$  hat (in  $1,2890 \text{ g}$  Substanz wurde das Atomverhältnis Bi zu Cr zu  $1:1,04$  gefunden).

Es ist dies die erste Verbindung, die sich von der bis dahin unbekannten Wismuthexabromwasserstoffsäure  $\text{H}_3\text{BiBr}_6$  ableitet. Die Verbindung wird durch Wasser hydrolytisch gespalten gemäß der Gleichung:



Das entstandene sehr schwer lösliche  $\text{BiOBr}$  fällt aus. Wäscht man den Niederschlag jedoch mit starker, etwa 20%iger Kaliumbromidlösung aus, so lässt er sich vom überschüssigen Fällungsmittel ohne Hydrolyse befreien. Der Niederschlag ist in  $\text{KBr}$ -Lösung praktisch unlöslich, im Filtrat ist mit  $\text{H}_2\text{S}$  kein Wismut nachzuweisen. Stärker angesäuerte  $\text{KBr}$ -Lösung wirkt jedoch merklich lösend. Hartnäckige Übersättigungserscheinungen liessen leider keine Bestimmung der Empfindlichkeit zu. (Es ist beabsichtigt, die Löslichkeit gegebenenfalls durch Absorptionsmessungen zu bestimmen.)

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1269 (1927).

<sup>2)</sup> Naturwissenschaften **9**, 729 (1921).

Aus diesen Eigenschaften ergab sich folgender Weg für die analytische Anwendung der neugefundenen Reaktion:

Man versetzt die mäßig saure Wismutsalzlösung mit einer 30%igen KBr-Lösung so lange, bis das ausgefallene Wismutoxybromid wieder in Lösung gegangen ist, und gibt dann einige *ccm* KBr-Lösung im Überschuss hinzu. Man stumpft nun die Säure mit Natronlauge ab, bis sich die beim Zutropfen der Lauge entstehende Trübung noch gerade eben löst. Man kann die Lösung nun auf etwa 40—50° erwärmen, um einen dichteren Niederschlag zu erzielen, nötig ist diese Maßnahme aber keinesfalls. Man stellt sich durch Auflösen von reinem  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  in warmem Wasser jedesmal frisch eine gesättigte Lösung dieses Salzes her, filtriert diese und gibt sie in einem Guss zur Bi-Lösung hinzu. Beim Umschwenken erscheint alsbald der Niederschlag. Man lässt unter gelegentlichem Schütteln 10—15 Minuten unter Kühlung mit Wasser oder besser mit Eis stehen, filtriert durch ein Schottisches Jenaer Glasfilter (G 4) und wäscht den Niederschlag mit kalter, 20—25%iger KBr-Lösung aus. Da das Hexamminchromsalz sich im Licht zersetzt, sind das Chromsalz selbst, die Fällungslösung und der Niederschlag vor direktem Sonnenlicht zu schützen. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird mit heissem Wasser vollständig in einen Erlenmeyerkolben übergespült (wenn nötig, wird auch die Filterplatte ausgewaschen. Es ist ohne Belang, wenn etwas  $\text{BiOBr}$  auf dem Filter zurückbleibt, da es nur auf das Chromhexamminbromid ankommt). Die entstandene Lösung von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ , KBr und suspendiertem  $\text{BiOBr}$  wird nach Zusatz von Natronlauge einer Ammoniakdestillation unterworfen. Der Überschuss der vorgelegten Säure wird mit 0,05 n-Natronlauge zurücktitriert. 1 *ccm* 0,05 n-Säure entspricht 1,7417 mg Bi ( $\log F = 0,24097$ ). Eine solche Bestimmung des Wismuts dauert nur 45—50 Minuten. Diese einfache Fällung ist anzuwenden, wenn die Wismutlösung Alkalien, Erdalkalien, Eisen, Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel, Aluminium, Zink und Kupfer enthält. Ist Zinn anwesend, so fällt man in Gegenwart von 2 g Weinsäure auf je 75 *ccm* Lösung, dabei muss man durch passende Acidität der Lösung Sorge tragen, dass kein saures Kaliumtartrat ausfällt. Sind Quecksilber und Cadmium oder sehr viel Zink anwesend, so fällt man in der oben angegebenen Weise, spült den abfiltrierten und mit KBr-Lösung ausgewaschenen Niederschlag mit heissem Wasser in ein Becherglas und vollendet die Hydrolyse durch kurzes Aufkochen. Das ausgeschiedene Wismutoxybromid filtriert man auf denselben Filtertiegel ab, wäscht es mit heissem Wasser aus, löst es in etwas warmer, mit 10% KBr versetzter n-Salzsäure aus und fällt nach Zusatz weiterer 30%iger KBr-Lösung erneut in der oben angegebenen Weise. Sind Quecksilber, Cadmium und Zinn vorhanden, so wird man in weinsäurehaltiger Lösung fällen, dann hydrolysieren, auflösen und wieder fällen. Auch mit diesen Operationen lässt sich eine Wismutbestimmung in

etwa 1½ Stunden durchführen. Die Anwendung der Methode auf die Wismutbestimmung in Gegenwart von Blei, Antimon und Silber soll noch ausgearbeitet werden. Ausserdem sind Versuche im Gang, diese und ähnliche Reaktionen unter geeigneten Bedingungen auf die Bestimmung anderer Metalle anzuwenden.

In der folgenden Tabelle ist eine grössere Anzahl der ausgeführten Analysen zusammengefasst:

| Bi<br>gegeben<br><i>mg</i> | Bi<br>gefunden<br><i>mg</i> | Differenz<br><i>mg</i> | Art der<br>Bestimmung      | Lösungsgenossen<br>Bemerkungen                                 |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------------|--|
| 99,9                       | 100,0                       | + 0,1                  | einfache Fällung           |  |
| 99,9                       | 99,6                        | — 0,3                  | „ „                        |  |
| 99,9                       | 99,5                        | — 0,4                  | „ „                        |  |
| 99,9                       | 100,2                       | + 0,3                  | „ „                        |  |
| 99,9                       | 100,4                       | + 0,5                  | „ „                        |  |
| 100,0                      | 100,0                       | ± 0,0                  | „ „                        |  |
| 100,0                      | 99,8                        | — 0,2                  | „ „                        | in grossem Volumen etwa<br>400 ccm                             |
| 99,9                       | 99,6                        | — 0,3                  | „ „                        | neben 140 <i>mg</i> Zink                                       |
| 99,9                       | 99,5                        | — 0,4                  | „ „                        | neben 280 <i>mg</i> Zink                                       |
| 99,9                       | 99,7                        | — 0,2                  | „ „                        | neben etwa 100 <i>mg</i> Cu                                    |
| 50,0                       | 49,6                        | — 0,4                  | „ „                        | neben 630 <i>mg</i> Cu   |
| 99,9                       | 99,5                        | — 0,4                  | „ „                        | neben je 0,5 <i>g</i> Al, Fe, Mn,<br>Cr, Ni, Co als Chlorid    |
| 99,9                       | 99,4                        | — 0,5                  | „ „                        | neben je 1,0 <i>g</i> Al, Fe, Mn,<br>Cr, Ni, Co als Chlorid    |
| 99,9                       | 99,9                        | ± 0,0                  | Weinsäure                  | neben 1 <i>g</i> SnCl <sub>4</sub> . aq                        |
| 99,9                       | 99,7                        | — 0,2                  | „                          | neben 2 <i>g</i> SnCl <sub>4</sub> . aq                        |
| 50,0                       | 50,3                        | + 0,3                  | Hydrolyse und<br>Weinsäure | neben 0,4 <i>g</i> Hg, 0,3 <i>g</i> Cu<br>und 0,25 <i>g</i> Sn |
| 50,0                       | 49,8                        | — 0,2                  | Hydrolyse und<br>Weinsäure | neben 0,4 <i>g</i> Hg, 0,3 <i>g</i> Cu<br>und 0,25 <i>g</i> Sn |
| 50,0                       | 49,5                        | — 0,5                  | einfache Fällung           | neben 0,1 <i>g</i> Ba, Sr und Ca                               |

*Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn.*



## Über einige Farbreaktionen.

II. Mitteilung<sup>1)</sup>.

Von

I. M. Korenman, Odessa.

[Eingegangen am 18. April 1933.]

In einigen meiner früheren Arbeiten<sup>1-2)</sup> habe ich gezeigt, dass die Färbungsintensität bei Reaktionen unter Verwendung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von der Wärme abhängt, die beim Versetzen der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der zu untersuchenden wässrigen, bezw. alkoholischen Lösung und mit dem Reagens auftritt. Es wurde nachgewiesen, dass in vielen Fällen die Färbung ausbleiben kann, wenn man beim Versetzen sämtlicher zur Auslösung der Färbung erforderlichen Komponenten das Gemisch künstlich abkühlt. Bei den meisten untersuchten Fällen nahm die Färbungsintensität mit dem Anstieg der Temperatur des Versuchs zu (z. B. bei Reaktionen mit Furfurol-Schwefelsäure auf Amylalkohol, Amylacetat, Isobutylalkohol, Menthol, bei der Reaktion von Molisch mit  $\alpha$ -Naphthol und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Kohlenhydrate u. a.) und nur bei der Arnold-Mentzelschen Reaktion auf Formaldehyd und Urotropin wurde das umgekehrte Bild beobachtet: mit der Steigerung der Temperatur nahm die Färbungsintensität ab. Ich sprach die Vermutung aus, die Intensitätsabnahme hänge von der Anwesenheit eines Oxydationsmittels ( $\text{FeCl}_3$ ) in dem Reagens ab, das die Färbung zerstört, wobei diese Zerstörung mit der Erhöhung der Temperatur zunimmt.

In meinen zitierten Arbeiten werden auch Daten über die Bedeutung der bei einfachem Schütteln aller Komponenten unvermeidlichen Temperaturschwankungen angegeben, die die Resultate der colorimetrischen Bestimmungen beeinflussen. Je nach der Intensität und der Raschheit des Schüttelns erwärmt sich die Mischung mehr oder weniger, wodurch die Identität der für colorimetrische Bestimmungen so unentbehrlichen Bedingungen gestört wird.

In der vorliegenden Mitteilung bespreche ich vorwiegend die Farbenreaktionen, bei deren Ausführung aus konz. Schwefelsäure und Oxydationsmitteln bestehende Reagenzien verwendet werden. Ferner werden hier Untersuchungsergebnisse über den Temperatureinfluss auch bei Reaktionen unter Verwendung von konz. Salzsäure mitgeteilt.

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: Diese Ztschrft. 88, 249 (1932). Siehe auch Sow. Pharmacie (russ.) 1931, 17—18, 26—31.

<sup>2)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. (russ.) 4, 940 (1931) und Arch. f. Hygiene 109, 108 (1932).

## Reaktionen mit Vanillin und konz. Säuren.

Es ist eine grosse Anzahl von Reaktionen bekannt, bei denen als Reagens Vanillinlösung und konz. Säure dienen. Von mir ist nur die Reaktion auf Phloroglucin<sup>1)</sup>, Aceton<sup>2)</sup> und Pinen<sup>2)</sup> untersucht worden. Zu 0,5 *ccm* Lösung eines von diesen Stoffen setzte ich unter Abkühlen 0,5 *ccm* 1%ige alkoholische Vanillinlösung und je 0,5 *ccm* konz. Säure zu und erhitzte dann je 3 Minuten bei verschiedenen Temperaturen.

Reaktion auf Phloroglucin. Verwendet wurde Phloroglucin in Konzentrationen von 1:400 bis 1:3200.

| °C  | Charakter und Intensität der Färbung in % |   |
|-----|---|---|
|     | Reaktion mit konz. HCl                    | Reaktion mit konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 20  | 2 gelborange                              | 3 orangerot                                       |
| 40  | 4,6 „                                     | 4,6 „   |
| 60  | 12 orangerot                              | 7,0 „   |
| 80  | 30 „                                      | 28 rot  |
| 90  | 47 rot                                    | 50 rotviolett                                     |
| 100 | 100 „                                     | 100 „   |

Reaktion auf Aceton. Reagens: 1%ige Vanillinlösung in konz. HCl. Verwendet wurden Acetonlösungen 1:25—1:50. Bei Temperaturen von 60—70° wurden Blassrosafärbungen beobachtet, bei höheren Temperaturen schlägt die Färbung scharf in Grün um.

| °C  | Intensität<br>der Grünfärbung in % |
|-----|------------------------------------|
| 80  | 46                                 |
| 90  | 55                                 |
| 100 | 100                                |

Ein analoger scharfer Umschlag der Färbung wurde auch bei der Reaktion auf Pinen beobachtet: bei Verwendung von konz. HCl bis 60° — Blassrosa, über 60° — Hellviolett; bei Verwendung von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis 40—50° — Rot- oder Blauviolett, bei 60° und höher — Blau. Bei der Reaktion auf Aceton und Pinen nimmt die Intensität unabhängig vom Zusatz von konz. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit der Erhöhung der Temperatur zu.

<sup>1)</sup> L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, S. 266 (1923); vergl. auch diese Ztschrft. 69, 73 (1926).

<sup>2)</sup> L. Rosenthaler, diese Ztschrft. 44, 292 (1905).

**Färbungsreaktionen mit konz. Säure und Oxydationsmitteln.**

Die Reaktion von S. B. Schryver<sup>1)</sup> auf Formaldehyd.

Zu je 2 *ccm* Formaldehydlösung (0,08—0,04 *mg* in 1 *ccm*) kamen 0,4 *ccm* 1%iger Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, 0,2 *ccm* 0,5%iger  $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung und 1 *ccm* konz.  $HCl$  (D 1,19). Die Gemische wurden je 3 Minuten lang bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und dann abgekühlt. Nachstehend die Mittelwerte einer grossen Anzahl von Beobachtungen:

| ° C | 0,08 <i>mg</i> HCHO<br>in 1 <i>ccm</i> | 0,04 <i>mg</i> HCHO<br>in 1 <i>ccm</i> |
|-----|--|--|
|     | Färbungsintensität in %                |  |
| 0   | 100                                    | 100                                    |
| 20  | 100                                    | —                                      |
| 40  | 96                                     | 90                                     |
| 60  | 88                                     | 78                                     |
| 80  | 74                                     | 42                                     |
| 90  | 25                                     | 21                                     |
| 100 | 0                                      | 0                                      |

Bei Temperaturen von 0° bis 90° tritt Rotfärbung auf, bei 100° Gelbfärbung.

Andere Resultate, jedoch von demselben Charakter, ergaben sich bei fünf Minuten langem Erhitzen:

| ° C | Färbungsintensität<br>in % |
|-----|----------------------------|
| 0   | 100                        |
| 20  | 71                         |
| 60  | 47                         |
| 80  | 4                          |
| 100 | 0                          |

Beobachtet werden hier: auffallende Abnahme der Färbungsintensität mit der Temperatursteigerung, sowie ein gewisser Unterschied im Verhalten der  $HCHO$ -Lösungen von verschiedener Konzentration.

**Die Reaktion von Beissenhirz<sup>2)</sup> auf Anilin.**

Die Beissenhirzsche Reaktion auf Anilin habe ich nicht allein in Gegenwart von konz.  $H_2SO_4$ , sondern auch unter Verwendung von konz.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. W. Autenrieth, Die Auffindung der Gifte S. 82 (1923).

<sup>2)</sup> L. Rosenthaler, a. a. O. S. 539.

HCl ausgeführt. Zur wässrigen Anilinlösung (1 *ccm*) wurden Bichromatlösung (0,5 *ccm* 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung) und konz. HCl (1,5 *ccm*) zugesetzt. Wir verwendeten Anilinlösungen 1:200 und 1:400. Nach Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und konz. HCl zur Anilinlösung tritt langsam eine immer intensiver werdende Grün-, dann Blaugrün-, Blaufärbung auf. Nach dem Zustandekommen intensiver blaugrüner Färbung wurden die Proben je 3 Minuten bei verschiedenen Temperaturen erwärmt, wieder in Schnee gestellt und dann verglichen.

| $^{\circ}\text{C}$ | Färbungsintensität<br>in % |
|--------------------|----------------------------|
| 0                  | 100                        |
| 20                 | 66                         |
| 40                 | 48                         |
| 60                 | 38                         |
| 80                 | 30                         |
| 100                | 21                         |

Es wurden ferner analoge Bestimmungen, aber nicht mit HCl, sondern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeführt. Die Volumverhältnisse der zu mischenden Flüssigkeiten waren dieselben. In solchen Fällen tritt die Färbung bei Temperaturen von  $0^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$  sehr langsam in Erscheinung.

| $^{\circ}\text{C}$      | Konzentration der Anilinlösungen |            |                |
|-------------------------|----------------------------------|------------|----------------|
|                         | 1:400                            | 1:600      | 1:800          |
| Färbungsintensität in % |                                  |            |                |
| 60                      | 100                              | 0          | 0 gelb         |
| 70                      | 79                               | 100 blau   | 0 gelb         |
| 80                      | 0 gelb                           | 0 graugrün | 100 blau       |
| 90                      | —                                | —          | 0 grünlichgrau |

Die Versuche zeigen, dass jede Konzentration der Anilinlösungen bei dieser Reaktion ihre optimale Temperatur hat, wobei höhere Temperaturen schwächere Färbungen bewirken oder aber die Färbung (blau) restlos verschwinden lassen. Wird die Konzentration herabgesetzt, so steigt die Temperatur an. Beachtenswert ist, dass die Färbung bei Temperaturen unter der optimalen nach drei Minuten langem Erhitzen ausbleibt.

Es sei hier noch eine analoge Reaktion angeführt, bei der anstatt Anilin Acetanilid verwendet wurde<sup>1)</sup>. Reagens: 0,5%ige  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung in konz. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrift. **35**, 121 (1896).



Reaktion auf Acetanilid mit  $K_2Cr_2O_7$  und konz. HCl.

| °C  | Konzentration der Acetanilidlösungen |       |       |
|-----|--------------------------------------|-------|-------|
|     | 1:200                                | 1:500 | 1:700 |
|     | Färbungsintensität in %              |       |       |
| 25  | 64                                   | 91    | 100   |
| 40  | 80                                   | 96    | 91    |
| 60  | 100                                  | 100   | 83    |
| 80  | 77                                   | 87    | 71    |
| 90  | —                                    | 80    | 61    |
| 100 | 60                                   | 73    | 59    |

Bei den Versuchen mit Acetanilidlösungen 1:200 und 1:500 bei 25° bis 60° wurden gelblichgrüne, über 60° hellgelbe Färbungen beobachtet, bei 1:700 begann ein allmählicher Übergang der Farbe von Gelblichgrün (25°) in Hellgrün (100°).

Dieselben Versuche stellte ich auch unter Anwendung von konz.  $H_2SO_4$  anstatt HCl an.

Reaktion auf Acetanilid mit  $K_2Cr_2O_7$  und konz.  $H_2SO_4$ .

| °C  | Konzentration der Acetanilidlösungen |       |       |        |
|-----|--------------------------------------|-------|-------|--------|
|     | 1:200                                | 1:500 | 1:700 | 1:1000 |
|     | Färbungsintensität in %              |       |       |        |
| 25  | 45                                   | 46    | 50    | 100    |
| 40  | 47                                   | 50    | 53    | 87     |
| 60  | 55                                   | 53    | 58    | 72     |
| 80  | 67                                   | 66    | 76    | 70     |
| 90  | 80                                   | 81    | 91    | 70     |
| 100 | 100                                  | 100   | 100   | 70     |

Auch hier verändert sich der Ton der anfänglich auftretenden grünen Färbung mit der Änderung der Temperatur. Gewöhnlich wurde ein starker Umschlag der Nuance im Temperaturabstand 60—80° beobachtet. Es fällt der Umstand auf, dass die Färbungsintensität mit dem Anstieg der Temperatur bei Konzentrationen 1:200—1:700 zunimmt, und umgekehrt bei 1:1000 abnimmt. Offenbar ist die Menge  $K_2Cr_2O_7$ , die bei verhältnismäßig starker Acetanilidkonzentration zugesetzt wird, nicht ausreichend zur restlosen Acetanilidoxydation. Bei 1:1000 und derselben  $K_2Cr_2O_7$ -Menge ist letztere nicht allein zur vollständigen Acetanilidoxydation durchaus hinreichend, sondern es ist noch ein gewisser Überschuss vorhanden, der bei erhöhter Temperatur die Färbung verschwinden lässt.

Die Reaktion auf Chlorate mit Anilin in Gegenwart  
von starker HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Zu 1 *ccm* KClO<sub>3</sub>-Lösung wurde unter Abkühlung 1 *ccm* Reagens (5%ige Anilininlösung in konz. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugesetzt. Die Probiergläschen kamen dann für 3 Minuten in das Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen. Reaktion in Gegenwart von konz. HCl-Blaufärbung. Mittelwerte für KClO<sub>3</sub>-Lösungen 1:3000—1:15000:

| °C  | Färbungsintensität<br>in % |
|-----|----------------------------|
| 25  | 100                        |
| 40  | 91                         |
| 60  | 84                         |
| 80  | 77                         |
| 90  | 65                         |
| 100 | 49                         |

Bei Ersatz von HCl durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beobachtete ich eine Abhängigkeit der Färbungsintensität nicht allein von der Erhitzungstemperatur, sondern auch von der Konzentration der KClO<sub>3</sub>-Lösungen. Hier zeigte sich ein mehr oder weniger scharfer Übergang von Blau zu Blaugrün oder Grün vorwiegend im Temperaturintervall 40—60°.

Die Reaktion von L. Ekkert<sup>1)</sup> auf Resorcin.

Als Reagens gebrauchte ich 0,5%ige KNO<sub>3</sub>-Lösung in konz. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Reaktion mit KNO<sub>3</sub> und konz. HCl auf Resorcin.

| °C  | Konzentration der Resorcinlösungen |       |        |
|-----|------------------------------------|-------|--------|
|     | 1:250                              | 1:500 | 1:1000 |
|     | Färbungsintensität in %            |       |        |
| 40  | 6,5                                | 14,5  | 34     |
| 60  | 8,0                                | 16    | 37     |
| 70  | 12                                 | 20    | 42     |
| 80  | 18                                 | 30    | 55     |
| 90  | 36                                 | 53    | 80     |
| 100 | 100                                | 100   | 100    |

Bei sämtlichen Fällen mit Temperatursteigerung tritt ein Farbenübergang von Strohgelb in Orange gelb ein. Ein jäher Nuancenumschlag wird nicht beobachtet. Trotz des Vorhandenseins eines Oxydationsmittels in dem reagierenden Gemisch steigt die Färbungsintensität mit der

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle **66**, 733 (1925); vergl. diese Ztschrift. **68**, 312 (1926).

Zunahme der Temperatur. Wird aber die Konzentration des Resorcins allmählich herabgesetzt, so stellt sich uns ein ganz anderes Bild dar:

Reaktion mit  $\text{KNO}_3$  und konz.  $\text{HCl}$  auf Resorcin.

| °C  | Konzentration der Resorcinlösungen |        |        |         |
|-----|------------------------------------|--------|--------|---------|
|     | 1:2000                             | 1:3000 | 1:5000 | 1:10000 |
|     | Färbungsintensität in %            |        |        |         |
| 40  | 65                                 | 77     | 87     | 100     |
| 60  | 70                                 | 91     | 91     | 25      |
| 70  | 77                                 | 94     | 100    | 18      |
| 80  | 78                                 | 100    | 20     | —       |
| 90  | 100                                | 44     | —      | —       |
| 100 | 12                                 | 13     | 16     | 13      |

In schwacher Lösung ist bereits so wenig Resorcin vorhanden, dass die zugesetzte  $\text{KNO}_3$ -Menge jetzt als überschüssig erscheint und die Reaktion in diesem Fall so verläuft, wie bei der Reaktion in Gegenwart des Oxydationsmittels zu erwarten war. Bei beträchtlicher Konzentration des Resorcins reicht die zugesetzte  $\text{KNO}_3$ -Menge offenbar nur zur Oxydation des Resorcins unter Bildung eines gefärbten Reaktionsproduktes aus; eine weitere, die Zerstörung des gefärbten Stoffes herbeiführende Oxydation ist hier natürlich unmöglich. Von Interesse sind die bei Zwischenkonzentrationen von Resorcin beobachteten gemischten Erscheinungen: bis zu einer gewissen Temperatur geht die Reaktion unter Intensitätszunahme der auftretenden Färbung, weiterhin fällt die Intensität bei höherer Temperatur ab. In diesen Fällen ist die optimale Temperatur um so niedriger, je schwächer die Konzentration der Resorcinlösung ist (s. die Reaktion auf Anilin mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und konz.  $\text{HCl}$ , bezw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Ersetzte ich die konz.  $\text{HCl}$  durch starke  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so sah ich ausser analoger Veränderung der Färbungsintensität auch noch einen Unterschied in den Abstufungen, und zwar: unter der für die betreffende Konzentration optimalen Temperatur Gelbfärbungen, über der optimalen Konzentration hinaus Rosafärbungen.

Reaktion mit  $\text{KNO}_3$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Resorcin.

| °C  | Konzentration der Resorcinlösungen |               |               |          |
|-----|------------------------------------|---------------|---------------|----------|
|     | 1:250—1:500                        | 1:1000—1:2000 | 1:3000—1:5000 | 1:10000  |
|     | Färbungsintensität in %            |               |               |          |
| 40  | 30 gelb                            | 46 gelb       | 66 gelb       | 87 gelb  |
| 60  | 54 „                               | 67 „          | 80 „          | 100 „    |
| 70  | 70 „                               | 82 „          | 96 „          | 100 rosa |
| 80  | 86 „                               | 100 „         | 100 „         | 85 „     |
| 90  | 100 „                              | 87 rosa       | 100 rosa      | —        |
| 100 | 80 rosa                            | 73 „          | —             | —        |

### Reaktion auf Nitrate mit Brucin und konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Bekanntlich tritt bei dieser Reaktion zuerst eine rote, wenig stabile, dann eine gelbe, bestehenbleibende Färbung auf. Da die Intensität der Rotfärbung sehr schwer messbar ist infolge der bereits erwähnten geringen Haltbarkeit derselben, so bestimmte ich die Dauer des Bestehenbleibens der Rotfärbung bei verschiedenen Temperaturen. Bei jedem Versuch setzte ich zu je 1 *ccm*  $\text{KNO}_3$ -Lösung (1 *ccm* Lösung enthält etwa 0.025 *mg*  $\text{KNO}_3$ ) unter starkem Abkühlen (Schnee) langsam 1 *ccm* Brucin-Schwefelsäure zu: die erhaltenen Mischungen setzte ich der Wirkung verschiedener Temperaturen aus und beobachtete den zum vollständigen Übergang von Rot in Gelb erforderlichen Zeitraum.

| $^{\circ}\text{C}$ | Dauer des Bestehenbleibens<br>der Rotfärbung in Minuten |
|--------------------|---|
| 0                  | 80—120  |
| 20                 | 30—40   |
| 40                 | 8   |
| 60                 | 3,5   |

Wenn somit das Vorhandensein des Oxydationsmittels die Färbungsintensität auch nicht beeinflusst, so wirkt es jedenfalls auf die Raschheit der Zerstörung der Färbung in beträchtlicher Weise ein: mit der Temperatursteigerung verschwindet die Färbung schneller.

Die zweite Phase der Reaktion, die Bildung der gelben Färbung, hängt, wie es scheint, von der Wechselwirkung mit dem freien Oxydationsmittel nicht ab und verläuft in durchaus umgekehrter Reihenfolge, d. h. mit dem Ansteigen der Temperatur nimmt die Intensität der gelben Färbung zu:

| $^{\circ}\text{C}$ | Intensität<br>der Gelbfärbung in % |
|--------------------|------------------------------------|
| 60                 | 22                                 |
| 80                 | 35                                 |
| 90                 | 53                                 |
| 100                | 100                                |

### Zusammenfassung.

Auf Grund der gewonnenen zahlreichen experimentellen Daten, sowie meiner eingangs zitierten früheren Arbeiten dürfen wohl nachstehende Schlussfolgerungen aufgestellt werden:

1. Die beim Schütteln der zu untersuchenden Lösung mit dem Reagens und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich entwickelnde Wärme beeinflusst die Intensität der auftretenden Färbung.



2. Sind unter den reagierenden Stoffen keine Oxydationsmittel vorhanden, so nimmt die Intensität der Färbung unabhängig von der Konzentration der zu untersuchenden Lösung mit der Temperaturerhöhung zu.

3. Ist in der Lösung ein Oxydationsmittel im Überschuss vorhanden, so wird die Färbungsintensität mit steigender Temperatur schwächer. Das erklärt sich wahrscheinlich durch die Zerstörung der gefärbten Substanz durch den Überschuss des Oxydationsmittels. Bei geringer Menge des Oxydationsmittels (Einfluss der Konzentration) kann auch die umgekehrte Erscheinung beobachtet werden, d. h. die Zunahme der Färbungsintensität mit der Temperaturerhöhung. In einigen Fällen treten beide Prozesse nacheinander auf: bis zu einer gewissen Temperatur geht die Reaktion unter Zunahme der Intensität der auftretenden Färbung, über dieser Temperatur unter Abnahme der Intensität vor sich.

4. Bei Reaktionen unter Verwendung von konz. HCl wird kein beträchtliches Warmwerden der Mischung beobachtet, es kann aber auch hier spezielle Erwärmung oder Abkühlung eine Zu- oder Abnahme der Färbungsintensität herbeiführen. Die Richtung der Intensitätsveränderung ist für jede Reaktion dieselbe, wie bei den entsprechenden Proben mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

5. Demnach ist die Färbungsintensität bei Farbreaktionen unter Verwendung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder konz. HCl von dem Erwärmungsgrad abhängig. Es wäre jedoch falsch, die Veränderung der Färbungsintensität der Temperatur allein beizumessen. Aus dem Dargelegten ist zu ersehen, dass die Färbungsintensität und der Charakter der Veränderungen derselben durch die chemische Zusammensetzung der reagierenden Stoffe, die Konzentration der Lösungen, die Erhitzungsdauer und einige andere Faktoren beeinflusst werden. Hier mache ich auf den sehr wesentlichen Einfluss der Temperatur aufmerksam.

6. Jede Farbreaktion hat ihr Temperaturoptimum, bei dem die maximale Färbungsintensität beobachtet wird. Die Ausführung der Reaktion unter optimalen Temperaturbedingungen ermöglicht eine Steigerung der Reaktionsempfindlichkeit, was überaus wichtig ist für den Nachweis von geringen Stoffmengen (z. B. bei gerichtlich-chemischen Analysen).

7. Bei Reaktionen unter Verwendung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hat die übliche Ausführung der Reaktion (einfaches Umschütteln) fast immer ungleiche Temperatureffekte zur Folge, und es können also in einer Reihe gleicher Lösungen verschiedene Färbungen auftreten. Dies ist von sehr grosser und ausschlaggebender Bedeutung für die Fälle, in denen man sich solcher Reaktionen bei quantitativen colorimetrischen Bestimmungen bedient. Deshalb sind bei colorimetrischen Bestimmungen

die zu untersuchenden und die Standardlösungen, die Reagenzien und die konz. Schwefelsäure vorsichtig unter starker Abkühlung zu vermischen, worauf man alle Lösungen — die zu untersuchenden und die Standardlösungen — gleichzeitig unter optimalen Bedingungen erhitzen muss.

*Odessa, Ukr. S. S. R., 1933.*

---

## Bemerkungen zu dem Artikel von A. P. Kreschkow und W. K. Iljuchin<sup>1)</sup>: Eine gasvolumetrische quantitative Bestimmungsmethode für Bleidioxyd.

Von

M. Le Blanc und E. Eberius.

[Eingegangen am 8. Juli 1933.]

Die Herren Kreschkow und Iljuchin beschreiben in der angezogenen Arbeit zwei bisher ungebräuchliche Methoden zur Bestimmung des Oxydationswertes von  $\text{PbO}_2$ , bzw.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , nachdem sie vorher unter Verweisung auf die Literatur die Meinung ausgesprochen haben, dass keine der bisher veröffentlichten Methoden als völlig befriedigend angesehen werden kann. Sonderbarerweise scheint ihnen unsere vor Jahresfrist in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> veröffentlichte Methode unbekannt geblieben zu sein. Sie hätten sonst aus unserer Abhandlung ersehen können, dass das in Frage gestellte Problem bereits restlos gelöst ist. Von den von ihnen angegebenen beiden Methoden halten sie nur die mit Wasserstoffsuperoxyd arbeitende für empfehlenswert. Sieht man sich aber ihre Analysenresultate an, so wird man ihrem Urteil keineswegs zustimmen können. Eine bessere Übereinstimmung war übrigens garnicht zu erwarten, wenn man berücksichtigt, dass auch eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch  $\text{PbO}_2$  eintritt. Aus diesem Grunde liegen ihre Werte bis zu 2% höher als die nach der Vergleichsmethode des Bureau of Standards gewonnenen.

*Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

---

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **93**, 180 (1933).

<sup>2)</sup> Diese Ztschrft. **89**, 81 (1932).

---

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

**Refraktometrie.** Zur Bestimmung des Methyl- und Äthylalkoholgehaltes wässriger Lösungen mittels des Eintauchrefraktometers hat J. M. Macoun<sup>1)</sup> folgende Arbeitsweise vorgeschlagen.

Aus der das Alkoholgemisch enthaltenden Flüssigkeit wird zunächst eine bekannte Menge abdestilliert, die das Alkoholgemisch enthält. Nach Bestimmung des spezifischen Gewichtes liest man aus einer Alkoholtafel den scheinbaren Gehalt an Äthylalkohol ab und bringt die Konzentration durch Zusatz von Wasser oder reinem Äthylalkohol auf 40 Gew.-% Alkohol. Diese Konzentration besitzt den Vorteil, dass bei ihr die spezifischen Gewichte von wässrigem Äthyl- und Methylalkohol gleich sind, während ihre Refraktationsindices weit voneinander entfernt liegen. Nach Bestimmung des Refraktationsindex liest man darauf aus einer graphischen Tafel den Gehalt an Methyl- und Äthylalkohol ab. Zur Aufstellung der letzteren dienen nachstehende Daten:

| Scheinbare Gew.-% Alkohol | Refraktionsindices |               |              |               |              |               |              |               |              |               |              |               |
|---------------------------|--------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|                           | bei 15,6°          |               | bei 18°      |               | bei 19°      |               | bei 20°      |               | bei 21°      |               | bei 22°      |               |
|                           | Äthylalkohol       | Methylalkohol | Äthylalkohol | Methylalkohol | Äthylalkohol | Methylalkohol | Äthylalkohol | Methylalkohol | Äthylalkohol | Methylalkohol | Äthylalkohol | Methylalkohol |
| 39,50                     | 84,40              | 40,40         | 82,60        | 39,00         | 81,75        | 38,40         | 80,90        | 37,80         | 80,10        | 37,20         | 79,30        | 36,60         |
| 39,60                     | 84,51              | 40,44         | 82,67        | 39,04         | 81,82        | 38,43         | 80,97        | 37,83         | 80,17        | 37,23         | 79,36        | 36,62         |
| 39,70                     | 84,62              | 40,48         | 82,74        | 39,08         | 81,90        | 38,46         | 81,04        | 37,86         | 80,24        | 37,26         | 79,42        | 36,64         |
| 39,80                     | 84,73              | 40,52         | 82,81        | 39,12         | 81,97        | 38,49         | 81,11        | 37,89         | 80,31        | 37,29         | 79,48        | 36,66         |
| 39,90                     | 84,84              | 40,56         | 82,88        | 39,16         | 82,05        | 38,52         | 81,18        | 37,92         | 80,38        | 37,32         | 79,54        | 36,68         |
| 40,00                     | 84,95              | 40,60         | 82,95        | 39,20         | 82,12        | 38,55         | 81,25        | 37,95         | 80,45        | 37,35         | 79,60        | 36,70         |
| 40,10                     | 85,06              | 40,64         | 83,02        | 39,24         | 82,20        | 38,58         | 81,32        | 37,98         | 80,52        | 37,38         | 79,66        | 36,72         |
| 40,20                     | 85,17              | 40,68         | 83,09        | 39,28         | 82,27        | 38,61         | 81,39        | 38,01         | 80,59        | 37,41         | 79,72        | 36,74         |
| 40,30                     | 85,28              | 40,72         | 83,16        | 39,32         | 82,35        | 38,64         | 81,46        | 38,04         | 80,66        | 37,44         | 79,78        | 36,76         |
| 40,40                     | 85,39              | 40,76         | 83,23        | 39,36         | 82,42        | 38,67         | 81,53        | 38,07         | 80,73        | 37,47         | 79,84        | 36,78         |
| 40,50                     | 85,50              | 40,80         | 83,30        | 39,40         | 82,50        | 38,70         | 81,60        | 38,10         | 80,80        | 37,50         | 79,90        | 36,80         |

Die Berechnung des Alkoholgehaltes erfolgt nach den Formeln

$$x = [f(b - a)(b - c)]e/d$$

$$y = g - x.$$

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 50, 281 T (1931).

Darin bedeutet a den Refraktationsindex des Gemisches, b den Refraktationsindex der Äthylalkohollösung bei der Konzentration f, c den entsprechenden Wert für Methylalkohol, d das Gewicht der Ausgangsprobe, e das Gewicht des Destillates, f die Gesamtalkoholkonzentration im Gemisch, g den Prozentgehalt Gesamtalkohol in der Originalprobe, x den Gehalt an Methyl- und y den Gehalt an Äthylalkohol.

Die Genauigkeit dieser Methode ist aus nachstehenden, als Auszug wiedergegebenen Analysenwerten synthetischer Methyl-Äthylalkoholgemische ersichtlich:

| Probe Nr. | Spez. Gewicht der Probe bei 15,6° | Daraus errechneter Alkoholgehalt % | Spez. Gewicht nach Verdünnung | Daraus errechneter Alkoholgehalt % | Refraktionsindex bei 15,6° | Daraus errechnete Zusammensetzung |              | Daraus Zusammensetzung der Originalprobe |              | Fehler Methylalkohol % |
|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------|--|--------------|------------------------|
|           |                                   |                                    |                               |                                    |                            | Methylalkohol                     | Äthylalkohol | Methylalkohol                            | Äthylalkohol |                        |
|           |                                   |                                    |                               |                                    |                            | %                                 | %            | %  | %            |                        |
| 1         | —                                 | —                                  | 0,9390                        | 40,15                              | 82,9                       | 2,01                              | 38,14        | 2,68                                     | 51,31        | +0,07                  |
| 2         | —                                 | —                                  | 0,9386                        | 40,35                              | 72,3                       | 11,75                             | 28,60        | 15,85                                    | 38,75        | —0,75                  |
| 3         | 0,9656                            | 24,53                              | 0,9387                        | 40,30                              | 83,6                       | 1,54                              | 38,76        | 2,47                                     | 22,06        | +0,03                  |
| 4         | —                                 | —                                  | 0,9393                        | 40,00                              | 65,3                       | 17,75                             | 22,25        | 23,15                                    | 1,95         | —0,70                  |
| 5         | 0,9862                            | 8,32                               | 0,9395                        | 39,90                              | 84,7                       | 0,18                              | 39,72        | 0,30                                     | 8,02         | —0,07                  |
| 6         | 0,9862                            | 8,32                               | 0,9396                        | 39,85                              | 81,4                       | 3,07                              | 36,78        | 5,03                                     | 3,29         | —0,07                  |

Im Anschluss daran haben R. H. Field, M. W. Fairn und J. M. Macoun<sup>1)</sup> die Refraktationsindices wässriger Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol bei genauer Nachmessung bei einem spezifischen Gewicht von etwa 0,94 bestimmt und dabei folgende Werte erhalten:

| Spez. Gewicht    | Refraktionsindex bei |      |      |      |      |      |
|------------------|----------------------|------|------|------|------|------|
|                  | 15,56°               | 18°  | 19°  | 20°  | 21°  | 22°  |
| a) Äthylalkohol: |                      |      |      |      |      |      |
| 0,9382           | 85,6                 | 83,4 | 82,5 | 81,6 | 80,8 | 80,0 |
| 0,9384           | 85,5                 | 83,3 | 82,4 | 81,6 | 80,7 | 79,9 |
| 0,9386           | 85,4                 | 83,2 | 82,4 | 81,5 | 80,7 | 79,8 |
| 0,9388           | 85,2                 | 83,2 | 82,3 | 81,5 | 80,6 | 79,8 |
| 0,9390           | 85,1                 | 83,1 | 82,2 | 81,4 | 80,5 | 79,7 |
| 0,9392           | 85,0                 | 83,0 | 82,2 | 81,3 | 80,5 | 79,7 |
| 0,9394           | 84,9                 | 82,9 | 82,1 | 81,3 | 80,4 | 79,6 |
| 0,9396           | 84,8                 | 82,9 | 82,0 | 81,2 | 80,4 | 79,5 |
| 0,9398           | 84,7                 | 82,8 | 82,0 | 81,2 | 80,3 | 79,5 |
| 0,9400           | 84,6                 | 82,7 | 81,9 | 81,1 | 80,2 | 79,4 |

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 50, 283 T (1931).



| Spez. Gewicht     | Refraktionsindex bei |      |      |      |      |      |
|-------------------|----------------------|------|------|------|------|------|
|                   | 15,56°               | 18°  | 19°  | 20°  | 21°  | 22°  |
| b) Methylalkohol: |                      |      |      |      |      |      |
| 0,9380            | 40,9                 | 39,4 | 38,8 | 38,1 | 37,5 | 36,9 |
| 0,9385            | 40,8                 | 39,4 | 38,7 | 38,1 | 37,4 | 36,8 |
| 0,9390            | 40,7                 | 39,3 | 38,6 | 38,0 | 37,4 | 36,8 |
| 0,9395            | 40,6                 | 39,2 | 38,6 | 37,9 | 37,3 | 36,7 |

Zur angenäherten Bestimmung der Brechungsindizes von Flüssigkeiten lässt sich nach einer Mitteilung von C. C. Kiplinger<sup>1)</sup> auch ein gewöhnliches Mikroskop verwenden. Zu diesem Zweck ist es nur notwendig, anstelle des Objektivs eine sphärische Hilfslinse einzusetzen. Letztere besitzt an ihrer Unterseite, die auf einer planparallelen Glasfläche aufgesetzt wird, eine kleine Höhlung.

Mit diesem System wird auf eine Entfernung von 30–60 cm ein Gegenstand beobachtet; darauf wird die zu untersuchende Flüssigkeit in die Höhlung der Hilfslinse gebracht und aus der Grösse der Änderung des Fokus des optischen Systems der Refraktionsindex der Flüssigkeit bestimmt, der dieser Änderung proportional ist.

Als Lichtquelle dient zweckmäßig Natriumlicht. Die Eichung der Vorrichtung erfolgte mit Wasser und Glycerin. Die Genauigkeit der Messergebnisse bei Verwendung verschiedener Lösungen ist aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

|   | Refraktionsindex           |              |
|---|----------------------------|--------------|
|   | Genau                      | Neue Methode |
| Terpentinöl . . . . .                       | $n_D^{20}$ 1,47            | 1,482        |
| Aceton . . . . .                            | $n_D^{10}$ 1,365           | 1,350        |
| Ammoniumchloridlösung ( $D = 1,026$ ) . .   | $n_D^{25,5^\circ}$ 1,348*  | 1,350        |
| Calciumchloridlösung ( $D = 1,0143$ ) . . . | $n_D^{25,8^\circ}$ 1,3456* | 1,333        |
| „ ( $D = 1,143$ ) . . .                     | $n_D^{32^\circ}$ 1,372*    | 1,360        |

\* Mit dem Zeiss-Refraktometer bestimmt.

Die erhaltenen Messergebnisse sind demnach bis auf zwei Dezimalen genau, sodass die Methode zur rohen Identifizierung organischer Flüssigkeiten verwendet werden kann.

Für die Bestimmung des Brechungsindex verdünnter Lösungen, wie z. B. zur Feststellung der Polarisierbarkeit von Ionen, ist die Genauigkeit des Pulfrichschen Refraktometers nicht mehr ausreichend. Für diese Untersuchungen haben daher A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer<sup>2)</sup> die Verwendung des Flüssigkeitsinterferometers vorgeschlagen, das erheblich genauere Werte erhalten lässt.

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 125, 963 (1924). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. A 155, 417 (1931).

Die Messergebnisse an Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumnitrat im Konzentrationsbereich von 0,004—0,1 m bei 20° und 25° C zeigen eine annähernde Parallelität zwischen Konzentration und Brechungsindex.

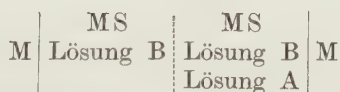
Über eine neuartige Methode zur Bestimmung des Brechungsindex von Lösungen nach dem Interferometerprinzip hat W. Geffcken<sup>1)</sup> berichtet. Gegenüber dem Haber-Löweschens Prinzip besitzt die Abänderung des Verfassers gewisse Vorteile, insbesondere einen mehrfach grösseren Messbereich, sodass die neue Methode auch zur Untersuchung konzentrierterer Lösungen herangezogen werden kann.

Die Bestimmung der Ordnung der beobachteten Interferenzen erfolgt durch Abzählen der beim Drehen der Untersuchungskammer um einen gegebenen Winkel  $\alpha$  wandernden Streifen. Man erhält somit einen beliebig grossen Messbereich und Unabhängigkeit von der Dispersion der Untersuchungssubstanz. In bezug auf Einzelheiten konstruktiver Art, auf die Ableitung der Beziehung zwischen der Ordnung der beobachteten Interferenzen und der Zahl der bei der Drehung wandernden Streifen muss auf die umfangreiche Originalabhandlung verwiesen werden.

H. Brückner.

**Elektrochemische Methoden.** Eine elektrochemische Methode zur angenäherten Bestimmung des Vorhandenseins von Komplex-Ionen hat kürzlich F. K. V. Koch<sup>2)</sup> beschrieben. Diese beruht auf folgendem Prinzip:

In der Zelle



ist MS ein Salz des Metalles M. Wenn die Aktivität der Komplex-Ionen in A im Vergleich zu den Ionen in B in der gemischten Lösung vernachlässigt werden kann und die Konzentration des Salzes MS auf beiden Seiten der Zelle gleich ist, erhält man für die EMK dieser Zelle die Gleichung:

$$E - e = (RT/nF) \cdot \ln K_m - x (RT/nF) \cdot \ln m,$$

in der  $e$  das Potential zwischen den beiden Lösungen,  $K_m$  die Gleichgewichtskonstante zwischen den A-Komplex-Ionen, den solvatisierten B-Ionen und den beiden Lösungen A und B,  $x$  die Zahl der komplexbildenden Moleküle A und  $m$  die Konzentration der freien Lösung in Grammolliter darstellt.

Wenn nunmehr ein neues Salz mit der Konzentration C Grammolliter hinzugefügt wird, das mit A ebenfalls komplexe Ionen bildet, sodass die Konzentration der nicht komplexen Ionen auf  $m'$  zurückgeht, erhält man ein Potential  $e'$  zwischen den beiden Lösungen und

$$E' - e' = (RT/nF) \cdot \ln K_m - x (RT/nF) \ln m'.$$

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. Elektrochem. **37**, 233 (1931). — <sup>2)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 1931, S. 1418.

Die Zahl der Moleküle A, die 1 Mol des neu hinzugegebenen Salzes bindet, beträgt  $z = (m - m')/c$  und lässt sich aus der Gleichung  $-\Delta E + \Delta e = x RT (R \cdot T/nF) \ln(1 - c \cdot z/m)$ , und wenn  $c \cdot z/m$  vernachlässigt werden kann, nach

$$z = (nF/RT) \cdot (m/x \cdot c) \cdot (\Delta E - \Delta e)$$

berechnen.

Die Änderung des Potentials  $\Delta e$  kann experimentell nicht bestimmt werden und wird daher vernachlässigt. Die Genauigkeit der Methode wird an einem Beispiel mit  $M = \text{Ag}$ ,  $MS = \text{Ag NO}_3$ ,  $B = \text{H}_2\text{O}$  und  $A = \text{NH}_3$  und  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{NiSO}_4$  als neuem zugegebenen Salz gezeigt.

Glatte, festhaftende und an der Luft gewichtskonstante Silberniederschläge lassen sich nach einer Mitteilung von H. v. Wartenberg und H. Schütza<sup>1)</sup> aus schwach saurer, borfluorwasserstoffsaurer Silberlösung erhalten. Ein auf dieser Grundlage von den Verfassern konstruiertes, sehr einfach zu bedienendes Silbervoltmeter erwies sich ebenso genau wie die komplizierten Normal-Silbernitrat-Voltmeter bis zu Stromdichten von 1,5 Amp./ $\text{cm}^2$ . Selbst sehr geringe Ströme bis herab zu  $10^{-5}$  Amp. liessen sich durch Wägung auf der Mikrowaage bestimmen.

Für die Herstellung von 100 *ccm* Lösung werden 30 g reine käufliche 40%ige Flußsäure in eine Platinschale oder eine paraffinierte Glaschale gegeben und mit etwas Wasser verdünnt, darin werden 9,3 g blättchenförmige Borsäure langsam unter Kühlung aufgelöst. In der Flüssigkeit löst man darauf 12 g Silberoxyd, verdünnt auf 100 *ccm* und filtriert. Diese Lösung ist etwa  $n$  für  $\text{Ag}^+$ ,  $1,5 n$  für  $\text{BF}_4$ , greift Glas nicht an und besitzt eine spezifische Leitfähigkeit von  $\kappa_{16} = 0,157$ .

Als Voltmeter diene ein Akkumulatorenglas ( $13 \times 5 \times 4 \text{ cm}$ ) mit zwei dicken Feinsilberblechen ( $0,2 \times 4 \times 11 \text{ cm}$ ) als Anoden, zwischen denen ein dünnes Platin- oder Silberblech ( $4 \times 9 \text{ cm}$ ) an einem angeschweissten Platindraht aufgehängt wurde. Der so erhaltene Niederschlag war glatt, krystallin und liess sich nicht abreiben. Nach Beendigung des Versuches wurde das Blech mit destilliertem Wasser abgespült, durch Fächeln über einer Flamme getrocknet und gewogen. Randknospen traten erst bei Stromdichten von 2 Amp./ $\text{cm}^2$  und bei höheren Stromdichten auf.

Ohne Abätzung des aufgetragenen Silberniederschlags liessen sich bei Serienmessungen Gewichtszunahmen von etwa 5 g Silber erzielen, ehe sich leichte Randknospen zeigten.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Oxydationsmitteln, insbesondere von Sauerstoff, durch Messung der Stärke des Reststromes, aus dem die Konzentration schnell wirkender Oxydationsmittel berechnet werden kann, haben G. Tammann und H. Thiele<sup>2)</sup> entwickelt. Versuche mit einem blanken Platindraht als Anode und einem platinieren Platinblech von 3,5 *qcm* als Kathode in einem mit

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. Elektrochem. **36**, 254 (1930); ferner Festschrift. z. 70. Geburtstag von W. Heraeus, S. 159 (1930). — <sup>2)</sup> Pflügers Archiv f. Physiol. **226**, 694 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2785 (1931).

Rührer versehenen, verschliessbaren elektrolytischen Glasgefäss zeigten, dass auf diesem Weg ein qualitativer Nachweis von Sauerstoff möglich ist, und dass bei Wasserstoffsuperoxyd sogar annähernd quantitative Bestimmungen durchgeführt werden können. Letzteres war jedoch das einzige Oxydationsmittel, bei dem eine Proportionalität zwischen Reststrom und Konzentration gefunden wurde.

In Wasser gelöster Sauerstoff erwies sich als ein zu langsam wirkender Depolarisator: für mit Luft gesättigte n-Salzsäure wurde ein Reststrom von 0,010 Milliamp., für mit Sauerstoff gesättigte Salzsäure gleicher Konzentration ein Reststrom von 0,037 Milliamp. bestimmt. Der Reststrom bei mit Sauerstoff gesättigtem Blut wurde zu 0,002, in venösem Blut zu 0,0001 Milliamp. bestimmt.

Die theoretischen Grundlagen der elektrometrischen Titration hat kürzlich A. Lassieur<sup>1)</sup> eingehend erörtert und zusammengestellt. Da im wesentlichen nichts Neues gebracht wird, kann der Hinweis auf das Original genügen.

Theoretische Erörterungen über den Verlauf der Kurve bei potentiometrischen Titrationsen hat B. Cavanagh<sup>2)</sup> veröffentlicht. Diese werden durch graphische Darstellungen ergänzt, wobei die Änderungen der äusseren Bedingungen der Lösung, wie des Volumens, der Konzentration und der Temperatur berücksichtigt werden.

An einigen Beispielen wird ferner nachgewiesen, dass diese Methode auch für unsymmetrische Systeme, wie acidimetrische Titrationsen von schwachen Säuren und Basen, Anwendung finden kann. In bezug auf Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Die Bestimmung von Phosphorsäure und von sauren Phosphaten kann infolge der ausserordentlich niedrigen tertiären Dissoziationskonstante durch Titration mit Alkali nur unter Verwendung eines Indikators mit einem Umschlagspunkt bei  $p_H=11$  oder elektrometrisch mittels der Wasserstoffelektrode erfolgen. Letztere Methode bedingt jedoch die Verwendung einer komplizierten Apparatur. J. C. Vogel<sup>3)</sup> hat nunmehr durch Ersatz der Wasserstoffelektrode durch die Antimonelektrode diese elektrometrische Bestimmung wesentlich vereinfacht. Die Antimonelektrode lässt sich bei der Titration von Phosphorsäure mit Alkali in dem gesamten  $p_H$ -Bereich anwenden, ebenso bei der Titration von Monocalciumphosphat.

Die dazu notwendige Apparatur besteht aus zwei Antimonelektroden, die zuvor durch Eintauchen in konz. Salpetersäure und nachfolgendes Wässern auf der Oberfläche aktiviert werden. Eine Elektrode wird in die zu titrierende Lösung eingehängt, die zweite in ein Becherglas mit 0,1 n-Salzsäure, die Stromleitung erfolgt über einen mit konz. Kaliumchloridlösung gefüllten Siphon, dessen Enden durch Agar-Agar abgedichtet sind. Das Potential zwischen den beiden Antimonelektroden dieser Konzentrationszelle wird zweckmässig nach der Kompensationsmethode mittels eines Capillarelektrometers gemessen.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. [2] 12, 290 (1930). — <sup>2)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 1930, S. 1425. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 49, 297 T (1930).



Die Potentialeinstellung erfolgt selbst bei Zimmertemperatur sehr schnell, man erhält sämtliche drei Äquivalenzsprünge für Mono-, Di- und Triphosphat.

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphat schüttelt man 20 g desselben mit etwa 2 g Calciumcarbonat und 1 l Wasser kräftig, filtriert vom Bodensatz ab und titriert 20 cm des Filtrats.

H. Brückner.

**Indikatoren.** Folgende praktische Neuerungen auf dem Gebiet der Indikatorenkunde hat kürzlich A. Thiel<sup>1)</sup> veröffentlicht.

Für Methylrot in Form der freien Carbonsäure kann man in Wasser bei 20° nur mit einer praktischen Löslichkeit von rund  $10^{-4}$  Mol/Liter rechnen. Man verwendete daher bisher zweckmäßig zur Bereitung der Indikatorlösung 50%igen Alkohol. Zweckmäßiger ist es dagegen, das leichtlösliche Natriumsalz zu benutzen, von dem bei 20° eine 0,87 n-Lösung (253 g/l) hergestellt werden kann. Dieses Salz wird von E. Merck unter der Bezeichnung „Methylrot wasserlöslich“ in den Handel gebracht.

Zum Lösen des Salzes ist kohlensäurefreies, frisch ausgekochtes Wasser zu benutzen, da andernfalls etwas Indikator in gelbroten Flocken ausfällt. Bei feineren colorimetrischen Messungen, etwa für Zwecke der Bathmometrie<sup>2)</sup> ist der doppelte Umschlag des Methylrots, beim Ansäuern zunächst von Gelb nach einem blautichigen Rot und dann nach einem reineren, aber farbschwächeren Rot zu beachten, da andernfalls grobe Messfehler entstehen können.

Für Titrationen, die in stärker alkalische Gebiete hineinführen, wird anstelle von Phenolphthalein als Indikator vornehmlich das Thymolphthalein verwendet, dessen alkalische Lösungen tiefblau gefärbt sind. Zur Verwendung gelangt in diesem Fall infolge der geringen Wasserlöslichkeit ebenfalls verdünnter Alkohol. Zu feineren Messzwecken ist dieser Indikator jedoch ebenfalls nicht zu gebrauchen, da bei Verminderung der alkalischen Reaktion der Indikator zum Teil in fester Form ausgeschieden wird. An dessen Stelle wird daher für alle Verwendungszwecke das p-Xylenolphthalein Merck empfohlen, das sich durch erheblich grössere Wasserlöslichkeit (bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 8,5 etwa  $3,8 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter gegen etwa  $0,11 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter beim Thymolphthalein) auszeichnet, während seine Indikatoreigenschaften mit denen des Thymolphthaleins fast genau übereinstimmen, wie nach stehender Vergleich zeigt:

| Indikator           | Halbwertsstufe | Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge m $\mu$ | Molare Extinktion im Maximum cm <sup>2</sup> /m Mol |
|---------------------|----------------|--|---|
| Thymolphthalein . . | 9,70           | 591  | $\varepsilon = 4,2 \cdot 10^4$                      |
| p-Xylenolphthalein  | 9,65           | 591  | $\varepsilon = 4,0 \cdot 10^4$                      |

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 44, 863 (1931). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 84, 36 (1931).

Auch hinsichtlich der Alkalifestigkeit ist das p-Xylenolphthalein dem Thymolphthalein praktisch gleichwertig. Als zweiwertiger Indikator liegen seine Affinitätskonstanten für die beiden Säurefunktionen bei 10<sup>-9,07</sup> und 1<sup>-9,55</sup>.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Verwendung von Bromat in der volumetrischen Analyse haben G. F. Smith und H. H. Bliss<sup>1)</sup> die in der Tabelle S. 456 zusammengestellten 16 verschiedenen Indikatoren für die visuelle Titration als brauchbar erkannt.

Die E'<sub>0</sub>/p<sub>H</sub>-Kurven der Oxydationsindikatoren Nilblau 2B, Neumethylenblau, Capriblau, Echtbaumwolleblau, Muscarin DH und Phenosafranin hat M. Letort<sup>2)</sup> aufgenommen. Diese liegen für die letzteren drei Indikatoren zwischen denen der Indophenole und des Kresolblaus.

Als „achromatische Indikatoren“ hat E. L. Smith<sup>3)</sup> quantitativ abgestimmte Mischungen von Indikatoren bezeichnet, die so zusammengesetzt sind, dass die Farbe des einen komplementär zu der des andern, und zwar in der Mittellage des Farbumschlags liegt. In diesem Punkt erhält man somit einen grauen Farbton. So schlägt z. B. ein Gemisch von Phenolrot und Bromkresolgrün, im Verhältnis 3:1,5 gemischt, bei p<sub>H</sub> 7,3 in Grau, bei p<sub>H</sub> 7,35 in Violettgrün und bei p<sub>H</sub> 7,4 in Purpur um. Alizarinrot (0,08%) und Bromthymolblau (0,09%) schlagen bei p<sub>H</sub> 6,8 von Rotorange nach Grautorange, bei p<sub>H</sub> 6,9 nach Graublau, bei p<sub>H</sub> 7,0 nach Tiefblau um. Bromkresolgrün (0,4%) und Neutralrot (0,09%) zeigen bei p<sub>H</sub> 4,5 einen ersten, zwischen p<sub>H</sub> 7 und 8 einen zweiten Umschlagspunkt (Rotblau in Grünblau).

Für die Titration der ersten und zweiten Neutralisationsstufe der Phosphorsäure mit einem Umschlagspunkt von p<sub>H</sub> 4,5 und 8,5 ist folgende Indikatormischung geeignet: 0,02 g Bromkresolgrün, 0,0045 g Neutralrot, 0,05 g Nitrophenol und 0,6 g Phenolphthalein, gelöst in 100 *ccm* Alkohol.

Für die Herstellung des Indikators  $\beta$ -Dinitrophenol erhält man nach I. W. Kulikow und S. W. Panowa<sup>4)</sup> die höchsten Ausbeuten durch Nitrieren von o-Nitrophenol mit Salpetersäure (D 1,37–1,40) bei 60–65° in Gegenwart von Essigsäure. Für die Trennung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitrophenol eignet sich gut die Methode von A. F. Holleman<sup>5)</sup>. Die Eigenschaften des reinsten Dinitrophenols sind folgende: Smp. 64,0° C (korr.), Dissoziationskonstante  $k = 1,7 \cdot 10^{-4}$ . Bei der Reinheitsprüfung müssen 0,25 g Substanz in 5 *ccm* reinem Benzol vollkommen und klar löslich sein, der Aschegehalt darf 0,1% nicht überschreiten.

Untersuchungen über die Jodstärkereaktion hat J. Field<sup>6)</sup> veröffentlicht. Mit Hilfe der radiomikrometrischen Titration konnte der

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2091 (1931). — <sup>2)</sup> Compt. rend. **194**, 711 (1932). — <sup>3)</sup> Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. **3**, 499 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1484 (1931). — <sup>4)</sup> U.S.S.R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 406, Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 10, 36 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1603 (1931). — <sup>5)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 432 (1902). — <sup>6)</sup> Journ. of Biol. Chem. **92**, 413 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3639 (1931).

| Formel                         | Bezeichnung          | Chemische Klassifizierung | Farbe in wässriger und salzsaurer Lösung | Bemerkungen   |
|--------------------------------|----------------------|---------------------------|--|---|
| $C_{13}H_{13}N_4Cl$            | Chryoidin R          | Monoazo                   | gelbrot                                  | Die Farbe wird durch reduzierende Reagenzien gebleicht, erscheint am Endpunkt jedoch wieder und wird dann zerstört. |
| $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$    | Regenbogenorange G   | Monoazo                   | orangegelb                               | Geeignet bei mittlerem $pH$ -Wert und mittlerer Temperatur.   |
| $C_{18}H_{13}N_3O_6S_2Na_2$    | Chromotop 6 B        | Monoazo                   | violettrot                               | Hellrot nach Farblos, mittlerer $pH$ -Wert, niedrige Temperatur.  |
| $C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2$    | Bordeaux             | Monoazo                   | rot                                      | Geeignet bei mittlerem $pH$ -Wert und niedriger Temperatur.   |
| $C_{24}H_{14}N_3O_7ClS_3Na_2$  | Diamin-Nelke         | Monoazo                   | rot                                      | Ungeeignet bei niedrigem $pH$ -Wert und niedriger Temperatur.   |
| $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$ | Amaranth             | Monoazo                   | rot                                      | Geeignet bei mittlerem $pH$ -Wert und niedriger Temperatur.   |
| $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$ | Brillant-Ponceau 5 R | Monoazo                   | scharlachrot                             | Vorteilhaft, widersteht Abschwächungen.   |
| $C_{22}H_{14}N_6O_9S_2Na_2$    | Naphtholblau-Schwarz | Diazo                     | blau                                     | Unter normalen Bedingungen sehr brauchbar.  |
| $C_{32}H_{21}N_5O_7S_2Na_2$    | Kongo-Korinthe       | Diazo                     | blaurot                                  | Zweckmäßig bei mittlerem $pH$ -Wert und Siedetemperatur.  |
| $C_{34}H_{25}N_5O_8S_2Na_2$    | Benzozaurin 3 R      | Diazo                     | violett                                  | Schwache Färbung, jedoch günstiger Endpunkt.  |
| $C_{23}H_{25}N_2Cl$            | Malachitgrün         | Triphenylmethan           | grün-rötlichgelb                         | Zweckmäßig bei mittlerem $pH$ -Wert und Siedetemperatur.  |
| $C_{37}H_{34}N_2O_6S_2ClNa$    | Säuregrün B          | Triphenylmethan           | blaugrün                                 | Zweckmäßig nur bei niedrigerem $pH$ -Wert.  |
| $C_{22}H_{24}N_3Cl$            | Fuchsin              | Triphenylmethan           | rotgelb                                  | Sehr zweckmäßig nur bei niedriger Temperatur.   |
| $C_{31}H_{34}N_3Cl$            | Methylviolett        | Triphenylmethan           | violettbraun                             | Sehr zweckmäßig bei niedrigem $pH$ -Wert und Siedetemperatur.   |
| $C_{41}H_{44}N_3O_6S_2Na$      | Säureviolett         | Triphenylmethan           | violettgrün                              | Zweckmäßig bei niedrigem $pH$ -Wert und höherer Temperatur.   |
| $C_{19}H_{16}N_4O_3$           | Phosphin             | Acridin                   | orange<br>(fluoreszierend)               | Zweckmäßig bei hohem $pH$ -Wert und niedriger Temperatur.   |

Verfasser zeigen, dass klare wässrige Lösungen von Mais- und Weizenstärke die gleiche Adsorptionsfähigkeit für Jod besitzen und sich demnach Stärkepräparate aus verschiedenen Ausgangsmaterialien nicht merklich unterscheiden. Kartoffelstärke zeigt ein hiervon etwas abweichendes Verhalten, das auf die Opaleszenz der Lösung zurückgeführt wird.

Messungen der Adsorption von Jod an Stärke zeigten, dass die Jodstärke eine Adsorptionsverbindung darstellt.

G. H. Walden, L. P. Hammett und R. P. Chapman<sup>1)</sup> haben gefunden, dass das Ferro-Phenantrolinkomplex-Ion, das von F. Blau<sup>2)</sup> erstmalig hergestellt war, als reversibler Oxydationsindikator für die Oxydimetrie verwendet werden kann. Dieser Indikator besitzt eine intensiv rote Färbung, die bei seiner Oxydation zu dem Ferrikomplex in ein weniger kräftiges Blau umschlägt. Die Herstellung des Ferrokomplexes erfolgt durch Zugabe von Ferrosulfatlösung zu einer Lösung von Phenanthrolin. Die Indikatorlösung ist bei Zimmertemperatur mehrere Stunden selbst in Gegenwart starker Säuren haltbar, wenn diese auch seine Bildung verhindern. Der Ferrikomplex ist gegenüber Säuren und Oxydationsmitteln, wie Bichromat, Permanganat oder Cerisulfat beständig.

Durch elektrometrische Titration mit Cerisulfat wurde gefunden, dass dieser Indikator völlig reversibel ist und ein molares Potential von 1,14 Volt besitzt. Er kann daher z. B. vorteilhaft für die Oxydimetrie mit Cerisulfat in der Kälte Verwendung finden; die dabei notwendige Menge beträgt etwa 0,01 *ccm* einer 0,1 n-Indikatorlösung. Weitere Anwendungsgebiete sind die Titration von Ferro-Ionen in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung. Andere Metall-Ionen, selbst Mercuri-Ionen, sind auf den Indikator ohne Einfluss. Die Veröffentlichung weiterer Einzelheiten wird angekündigt.

Für die Bestimmung der Säurezahl von Ölen unter Verwendung von Alkaliblau 6 B als Indikator eignet sich nach einer Angabe von A. R. Matthis<sup>3)</sup> am besten eine 2,4%ige Lösung des Indikators in 94%igem Alkohol.

Zur Untersuchung der Öle löst man von hellen Ölen 5 g, von dunkleren 1 g in einem Gemisch von 94%igem Alkohol und thiophenfreiem Benzol (1:2), gibt 0,5 *ccm* der Indikatorlösung zu und titriert schnell mit 0,1 n-Kalilauge auf Farbumschlag. Vor Durchführung der Bestimmung ist durch einen Blindversuch der Eigenverbrauch der Reagenzien festzustellen.

H. Brückner.

**Destillationen.** Allgemeine Erörterungen für das Arbeiten bei Vakuumdestillationen hat K. Fischer<sup>4)</sup> veröffentlicht. Beim Bau eines Vakuumdestillationsapparates sind folgende allgemeine Richtlinien zu beachten.

Jede Verdampfungsapparatur muss in der Grösse von Dampferzeugung und Dampfabführung aufeinander eingestellt sein, wobei es

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 3908 (1931). — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **19**, 647 (1898); vergl. diese Ztschrft. **86**, 9 (1931). — <sup>3)</sup> Chim. et Ind. **27**, 503 (1932). — <sup>4)</sup> Chem. Fabrik **4**, 238 (1931).



gleichgültig ist, ob der Dampf durch Bewegung oder Kondensation entfernt wird. Im ersten Fall muss die Ansaugleistung der Pumpe der gewünschten Verdampferleistung entsprechen, im zweiten muss die Kühlvorrichtung richtig dimensioniert sein, während die Pumpe nur geringe Leistung aufzuweisen braucht.

Der Wärmearaufwand des Verdampfers lässt sich leicht aus den Werten für Verdampfungstemperatur, spezifische Wärme des abzudestillierenden Lösungsmittels und dessen Verdampfungswärme berechnen. Für die einzelnen Heizvorrichtungen wurden von dem Verfasser hierbei folgende Verdampfungsleistungen bestimmt:

| Heizvorrichtung                                       | Wärmeüberträger               | Wärmeempfänger                   | Verdampfungsleistung<br>l/Stde. | Wärmeeinheit<br>je Stde |
|---|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Bunsenbrenner.  | Wasserbad 12 cm hoch, 15 cm Ø | oben offen                       | 1,2                             | 720                     |
| Mékerbrenner ..                                       | „                             | oben offen                       | 1,4                             | 840                     |
| Dampfentwickler für Wasserdampfdestillation . . . . . | Wasserinhalt 1,5 l            | —                                | 1                               | 600                     |
| Mékerbrenner ..                                       | obiges Wasserbad              | 1 Literkolben mit 750 ccm Wasser | 0,15                            | 90                      |
| Mékerbrenner ..                                       | obiges Wasserbad              | desgl. mit 750 ccm Alkohol       | 0,54                            | 120                     |

Für die verschiedenen gebräuchlichen Pumpen wurden folgende Leistungszahlen ermittelt:

| Art der Pumpe                        | Abgesaugte Luftmenge |                | Höchstes Vakuum |                | Stündl. Ansaugleistung je Einheit |                | Betriebskosten |
|--------------------------------------|----------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------------------------|----------------|----------------|
|                                      | cbm/Stde.            | Verhältniszahl | mm Hg           | Verhältniszahl | Pfg.                              | Verhältniszahl | Verhältniszahl |
| Wasserstrahlpumpe .                  | 0,33                 | 1              | 13              | 1              | 0,9                               | 1              | 1              |
| Desgl. Sonderausführung . . . . .    | 0,7                  | 2              | 13              | 1              | 1,5                               | 1,7            | 0,75           |
| Rotierende Cylinderölpumpe . . . . . | 6                    | 18             | 0,1             | 130            | 4,5                               | 5              | 0,25           |
| Kapselluftpumpe ..                   | 8                    | 24             | 0,01            | 1300           | 5                                 | 5,5            | 0,21           |

Diese Tabelle zeigt den ausserordentlich ungünstigen Wirkungsgrad der Wasserstrahlpumpen sowohl in bezug auf Leistung als auch auf

absolutes Vakuum und Betriebskosten. Wenn angängig, sollten daher Wasserstrahlpumpen allgemein durch mechanische Pumpen ersetzt werden. Die kleinste Luftpumpe ersetzt etwa 18 Wasserstrahlpumpen, ferner leisten Wasserstrahlpumpen etwa 80%, rotierende Pumpen dagegen mehr als 99,2% Vakuum. Wasserstrahlpumpen besitzen ferner den Nachteil, dass verlustbringende Zuleitungen zwischen Pumpe und Rezipient notwendig sind, während rotierende Pumpenaggregate direkt an die Apparatur angeschlossen werden können, wobei das Lösungsmittel auch hinter der Pumpe wiedergewonnen werden kann. Weitere Mängel der Wasserstrahlpumpe sind ihre starke Abhängigkeit vom Wasserdruck, ihre Zerbrechlichkeit und das kleine Lumen der üblichen Druckschläuche.

Rotierende Pumpen lassen sich im Laboratorium ferner als Kompressoren für Gebläse, zum Durchleiten von Luft bei Reaktionen usw. verwenden.

Eine Übersicht über die Betriebskosten der Kühlanlagen gibt die nachstehende Tabelle. Auch hier spricht wie bei der Verdampfung die Möglichkeit eines Temperaturunterschiedes und damit einer Wärmeübertragung die Hauptrolle.

| Verdampfer-<br>leistung<br>l Wasser/Stde. | Leistung<br>der Kühl-<br>vorrichtung<br>Wärme-<br>einheit/Stde. | Theoretisch<br>benötigte Kühl-<br>wassermenge<br>bei Temperatur-<br>gefälle von °C |       |       | Es werden<br>benötigt |                 | Betriebskosten   |      |                 |
|---|---|--|-------|-------|-----------------------|-----------------|------------------|------|-----------------|
|   |   | 10°  | 20°   | 30°   | Eis                   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Eis  | CO <sub>2</sub> |
|   |   | cbm/Stde.  |       |       | kg/Stde.              |                 | Pfg.             | Pfg. | Pfg.            |
| 0,17                                      | 100   | 0,01   | 0,005 | 0,003 | 1,3                   | 0,5             | 0,1              | 5    | 25              |
| 0,5                                       | 300   | 0,03   | 0,015 | 0,009 | 3,8                   | 2               | 0,4              | 15   | 75              |
| 1   | 600   | 0,06   | 0,03  | 0,018 | 7,5                   | 3,5             | 0,8              | 30   | 150             |
| 1,7                                       | 1000  | 0,1  | 0,05  | 0,03  | 13                    | 6               | 1,2              | 50   | 250             |
| 3,3                                       | 2000  | 0,2  | 0,1   | 0,06  | 25                    | 12              | 2,4              | 100  | 500             |
| 8,5                                       | 5000  | 0,5  | 0,25  | 0,17  | —                     | —               | 6                | —    | —               |

Es zeigt sich demnach, dass Eis bereits sehr teuer kommt und festes Kohlendioxyd nur für gelegentliche wissenschaftliche Zwecke zulässig ist. Bei der Kühlung von Wasserdampf in Kühlern wird ferner vorgeschlagen, als deren inneres Rohr nicht Glas sondern zwecks besseren Wärmeüberganges Kupfer- oder V<sub>2</sub>A-Stahlrohr zu verwenden. Das Kupferrohr gestattet eine rationellere Ausnutzung des Kühlwassers bei niederen Temperaturen; für Kondensationstemperaturen, die nur wenig über der Kühlwassertemperatur liegen, sind Metallrohre sogar notwendig.

Kritische Betrachtungen über die Vakuumdestillation schwerflüchtiger hochsiedender Stoffe haben K. Hickman und W. Weyerts<sup>1)</sup> veröffentlicht. Bei der normalen Durchführung der-

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 52, 4714 (1930).

artiger Destillationen erfolgt zumeist die Ablesung von Temperatur und Druck nicht richtig. Es wird daher vorgeschlagen, zwischen Siedegefäß und Thermometer eine Zwischenkolonne anzubringen, die überhitzte Dämpfe abkühlt, ferner soll das Manometer sowohl mit dem Kondensatbehälter wie mit dem Siedegefäß in Verbindung stehen, wobei das Verbindungsrohr einen manometerartigen Knick enthält, der mit Kondensat gefüllt ist und somit die Druckdifferenz vor und hinter dem Kühler anzeigt.

Eine verbesserte Vorlage für Vakuumdestillationen nach G. A. R. Kon<sup>1)</sup> wird von Howard Rawson & Co., Fulham Road, London SW 3 hergestellt. Ein Doppelhahn ermöglicht es, die Vorlage mit Luft zu füllen, ohne dass im Destillationssystem das Vakuum vermindert wird. Somit kann ein Wechsel der Vorlagen sehr schnell vollzogen werden.

Im Anschluss daran sei über eine Arbeit von O. Pankrath<sup>2)</sup> über Laboratoriumsverdampfer berichtet. Nach einer Besprechung der Gestaltung der in der Technik üblichen Verdampfer werden Richtlinien für den Bau von Verdampfern für den Laboratoriumsgebrauch gegeben. Empfohlen wird die in Abb. 27 dargestellte Apparatur.

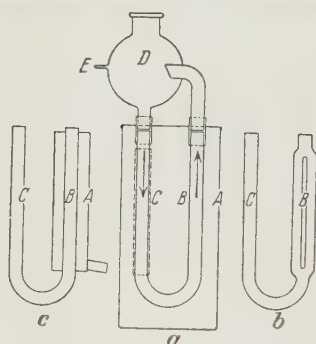


Abb. 27.

Der Dampfabscheider D (Abb. 27, a) ist der bekannte Rundkolben für Vakuumverdampfung, der zwei Stutzen erhalten hat, an denen durch Schlauchverbindungen die Schenkel des U-Rohres B—C befestigt sind. Das U-Rohr wird in dem Wasserbad A geheizt. Die Flüssigkeit strömt in der Pfeilrichtung, wobei die Geschwindigkeit der zu verdampfenden Flüssigkeit durch Auflösung des Steigrohres in zwei oder mehrere Röhren (b) noch beschleunigt werden kann. Nach einer anderen Ausführungsform (c) wird nur das Steigrohr geheizt.

Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist von dem Temperaturgefälle und von der Grösse der Heizfläche abhängig. Wenn das Volumen des Abdampfdruckstandes so stark eingengt ist, dass das U-Rohr nicht mehr genügend angefüllt wird, muss ein U-Rohr mit kürzeren Schenkeln oder kleinerem Durchmesser verwendet werden. An Stelle gläserner U-Rohre lassen sich auch solche aus Metall verwenden.

Der Apparat wird zunächst ausgepumpt; dann wird die Lösung durch E eingesaugt. Wenn das Wasserbad angewärmt ist, beginnt bei einer gewissen Füllung der Kreislauf; sobald dieser im Gang ist, braucht nur jeweils der verdampfte Teil ersetzt zu werden. Ein Schäumen ist selbst bei schwierig zu verdampfenden Lösungen nicht zu befürchten, da stets nur eine Oberflächenverdampfung eintritt.

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 1930, S. 182. — <sup>2)</sup> Chem. Fabrik 4, 209 (1931).

Zur Untersuchung und Charakterisierung von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen nach der Siedeanalyse kleiner Substanzmengen haben H. Wolff und J. Rabinowicz<sup>1)</sup> eine zweckmäßige einfache Apparatur entwickelt, mit der sehr gute Erfolge erzielt werden.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Siedekolben, der aus einem Biegerohr geblasen wird und dessen Inhalt etwa doppelt so gross sein soll wie das zur Verfügung stehende Volumen (2–4 *ccm*). Das Rohr wird etwa 5 *ccm* oberhalb des Kolbens abgeschnitten und mittels Gummidichtung an ein gleich starkes Rohr angesetzt, das zweimal gebogen wird, wobei an der zweiten Biegestelle für den Druckausgleich während der Destillation ein kleines Loch angebracht wird. Das Rohr besteht demnach aus drei Abschnitten, einem 3 *cm* langen aufsteigenden, einem 10 *cm* langen, schwach geneigten und einem 20 *cm* langen senkrechten, unten zugeschmolzenen Stück, das in einem Wasser enthaltenden Cylinder steht, sodass die Dämpfe gekühlt werden und sich kondensieren. Das mittlere Kühlrohr kann bei sehr niedrig siedenden Stoffen durch feuchtes Filtrierpapier gekühlt werden. Die Menge des übergehenden Destillats wird an seinem Stand abgelesen.

Ferner zeigte es sich, dass es nicht notwendig ist, das eingefüllte Volumen zu messen, da die Destillationsverluste sich gleichmäßig über den gesamten Siedebereich verteilen und höchstens 5% erreichen.

Zur Bestimmung des Siedebeginns gibt man die Flüssigkeit zunächst in ein Reagensglas und bringt ein Thermometer so hinein, dass dessen Kugel sich etwa in der Mitte befindet. Nun erwärmt man solange vorsichtig, bis die Dämpfe sich im oberen Drittel des Reagensglases kondensieren, und liest die Temperatur ab, die den wahren Siedebeginn anzeigt und mit etwa 1° Genauigkeit auch mit dem Siedebeginn bei der Englerdestillation übereinstimmt.

Nach Abkühlen wird die Flüssigkeit in den Destillierapparat übergefüllt und in einem geeigneten Flüssigkeitsbad mit etwa 1° je Minute Temperatursteigerung erwärmt, bei Flüssigkeiten mit einem Siedebeginn von etwa 150° mit etwa 1,25° je Minute. Der Destillationsverlauf wird nach bestimmten Temperaturhöhen oder Kondensatmengen bestimmt und in ein Diagramm eingetragen. Man erhält so charakteristische Kurven mit scharfen Knickpunkten.

Bei einer Modifikation des Engler-Destillierkolbens durch W. Świetoslawski<sup>2)</sup> wird der Dampf in der Mitte des Kühlers eingeleitet, sodass seine Überhitzung und das Rückfliessen in den Destillationskolben verhindert wird. Der kondensierte Dampf wird in einem Tropfenzähler gemessen; durch einen Dreiwegehahn am unteren Ende des Kühlers kann fernerhin jederzeit das Auffangen der Fraktion ausgesetzt und das Kondensat in den Destillationskolben zurückgeleitet werden.

H. Brückner.

---

<sup>1)</sup> Chem. Fabrik 4, 37 (1931). — <sup>2)</sup> Roczniki Chemji 11, 543 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, II, 1602 (1931).



## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

L. da Rocha-Schmidt. Elisabeth Kommerell.

**Zink und Cadmium.** Unter den Arbeiten, über die im folgenden zusammenfassend berichtet wird, befindet sich auch eine Reihe sehr weit zurückliegender Veröffentlichungen, die nur der Vollständigkeit halber berücksichtigt werden.

Beim Neutralisieren zur Fällung des Zinksulfids aus schwach schwefelsaurer Lösung ist nach O. Hackl<sup>1)</sup> folgendes zu beachten, um den Neutralisationspunkt rasch und sicher zu treffen. Es ist davor zu warnen, den Säurezusatz zur neutralen Zinklösung durch Farbenvergleich mit Kongopapier einzustellen, welches lediglich in ein Gemisch von Wasser und der zuzusetzenden Säuremenge getaucht wurde. Denn Neutralsalze schwächen die Blaufärbung des Kongopapiers stark und verführen dadurch leicht zu grösserem schädlichen Säurezusatz! Nach Schneider wird zu 800 *ccm* Flüssigkeit 1 *ccm* n-Schwefelsäure zugesetzt, nicht 1 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure zu 1000 *ccm*.

Die Fällung des Zinksulfids aus Lösungen mit einem höheren Gehalt an Natriumchlorid wird nach den sehr beachtenswerten Arbeiten von L. Dede<sup>2)</sup> derart stark behindert, dass bei 10–20% NaCl eine Vorabscheidung des Natriumchlorids durch Einleiten gasförmiger Salzsäure erfolgen muss. Aus dem Filtrat wird vor Weiterverarbeitung die Salzsäure durch Eindampfen entfernt. Ähnliches gilt für die alkalische Fällung des Zinks bei Gegenwart von viel Natriumchlorid.

Bei der Bestimmung des Zinks als Zinkpyrophosphat bei Gegenwart von viel Natriumchlorid wirkt dieses nach L. Dede<sup>3)</sup> erhöhend auf das Resultat ein, da neben  $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  mit wachsendem NaCl-Gehalt steigende Mengen von  $\text{ZnNaPO}_4$  mit ausfallen. Auch hier muss eine Ausscheidung des Natriumchlorids durch Einleiten von Salzsäuregas vorausgehen, wenn das Zink als Zinkpyrophosphat ausgewogen werden soll.

Die Alkalimetrie des Zinkammoniumphosphats empfiehlt J. W. Springer<sup>4)</sup>, um die zeitraubenden Glühoperationen zu umgehen. Zu diesem Zweck wird das abfiltrierte Zinkammoniumphosphat mit 0,5 n-Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange direkt titriert oder durch Rücktitration eines Säureüberschusses mit 0,5 n-Alkalilauge ermittelt. Die Resultate stimmen sowohl mit der Gewichtsanalyse als auch mit der Titration nach M. Galletti gut überein.

Eine Verbesserung der maßanalytischen Bestimmung des Zinks sieht K. Kieper<sup>5)</sup> darin, dass er nicht direkt mit 0,1 n-Schwefelnatriumlösung titriert, sondern einen Überschuss zusetzt und im Filtrat mit 0,1 n-Jodlösung zurücktitriert. Diese Verbesserung lässt sich viel einfacher durch direkte Titration mit Ferrocyankalium erreichen.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 48, 326 (1924). — <sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 61, 2248 (1928). — <sup>3)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 61, 2463 (1928). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 37, 482 (1924). — <sup>5)</sup> Chem. Ztg. 48, 893 (1924).

Die Herstellung von Indikatorpapieren mit Bleisalzen und die Titration mit Schwefelnatrium haben E. Olivier<sup>1)</sup> beschäftigt. Da diese Papiere heute längst wieder im Handel zu haben sind, dürfte sich die Beschreibung der Herstellung erübrigen. Ein stärkerer Ammoniakgehalt als 2% in der Zinklösung lässt zwar den Endpunkt früher erscheinen, das wird aber durch gleichzeitige Titration des Titors von gleich starkem Ammoniakgehalt ausgeglichen.

Bei der Zinkbestimmung nach Schaffner mit mehrfacher Eisenfällung wird nach C. Boy<sup>2)</sup> die Sicherheit, dass gleiche Mengen freies Ammoniak in Titer und Probe vorhanden sind, dadurch gewährleistet, dass aus den vereinigten Eisenfiltraten das freie Ammoniak durch Abdunsten in der Wärme entfernt wird, was sich durch Ausscheidung von Zinkhydroxyd zu erkennen gibt. Durch Zusatz von 5 ccm Salzsäure (1:1) entfernt man die Trübung, dann erst gibt man die zuzusetzende Ammoniakmenge zu und lässt über Nacht stehen. Die titrimetrische Bestimmung des Zinks gibt nach E. Beyne<sup>3)</sup> gleich genaue Resultate nach Galletti, wie nach Schaffner.

Die Bestimmung des Zinks in eisenhaltigen Produkten hat nach E. Beyne<sup>4)</sup> auch in Schlacken, Oxyden usw. gute Resultate nach Schaffner ergeben, wenn vor der Fällung mit Ammoniak der Lösung genügende Mengen von Ammoniumchlorid zugefügt werden. Der Zinkrückhalt des Eisenhydroxyds soll dadurch verkleinert werden.

Über die colorimetrische Zinkbestimmung mit Resorcin<sup>5)</sup> machten H. Mohler und R. Widmer<sup>6)</sup> die sehr beachtenswerte Mitteilung, dass die Blaufärbung auch bei Abwesenheit von Zink auftreten kann, verursacht durch Einwirkung des Ammoniaks auf Resorcin unter Bildung eines in wässriger Lösung indigoblauen Farbstoffs. Die Gegenwart von Zink beschleunigt zwar die Bildung dieses Farbstoffs, aber nicht in einer der Zinkmenge proportionalen Weise. Dadurch werden auch die Verbesserungen dieser Methode von A. Rüdisüle<sup>7)</sup> sowie von Snell<sup>8)</sup> hinfällig.

Der Nachweis und die Bestimmung von Zinkoxyd neben Zinksulfid beruhen nach C. V. Bordeianu<sup>9)</sup> auf der Löslichkeit des Zinkoxyds in ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung und Filtration nach beendigter Digestion. Das ungelöst gebliebene Zinksulfid wird in Salzsäure gelöst. Hierauf fällt man mit Soda und wägt zuletzt als ZnO. Hierbei ist übersehen worden, dass sich Natriumcarbonat im Gegensatz zu Kaliumcarbonat schlecht auswaschen lässt.

Die Trennung des Cadmiums von Zink durch Fällung als Sulfid in cyankalischer Lösung hat K. Chalupny und K. Breisch<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. Belg. **31**, 102 (1922); durch Chem. Zentrbl. **93**, IV, 300 (1922). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **47**, 758 (1923). — <sup>3)</sup> Rev. chimie ind. **32**, 91 (1923); durch Chem. Zentrbl. **94**, IV, 135 (1923). — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. Belg. **33**, 376 (1924); durch Chem. Zentrbl. **95**, II, 1832 (1924). — <sup>5)</sup> Vergl. diese Ztschrift. **82**, 382 (1930). — <sup>6)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **22**, 130 (1931). — <sup>7)</sup> Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, V, S. 680 (1918). — <sup>8)</sup> Colorimetric analysis S. 81 (1921). — <sup>9)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **15**, 554 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3750 (1932). — <sup>10)</sup> Chem. Ztg. **48**, 349 (1924).

beschäftigt. Sie konnten aus Kaliumcyanid enthaltender Lösung mit Schwefelwasserstoff keinen gut filtrierbaren, mit Natriumsulfid keinen zinkfreien Niederschlag erhalten. Dagegen fanden sie, dass sich Thioharnstoff zur Cadmiumfällung eignet. Für die zuerst von L. L. de Koninck<sup>1)</sup> angegebene Trennung schlagen sie folgenden Arbeitsgang vor. Die Zink-Cadmiumlösung wird mit Kaliumhydroxyd bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlags, dann mit Kaliumcyanid (100 g auf 300 *ccm* Wasser) bis zur Klärung und darüber hinaus für je 1 g Zn mit mindestens 4 g KCN, dann mit 10 *ccm* 4 n-Kalilauge versetzt. Hierauf wird zum Kochen erhitzt. Kurz vor Beginn des Siedens gibt man für 0,1 g Cd 0,5–1 g festen Thioharnstoff zu und kocht 30 Minuten bei nötiger Vorsicht! Hierauf wird der Cadmiumsulfidniederschlag sofort filtriert, erst mit heissem KCN-haltigen Wasser dekantiert und dann mit heissem,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltigen Wasser ausgewaschen. Den Niederschlag löst man mit Salzsäure in das Fällungsgefäß zurück, kocht, gibt etwas Wasserstoffsuperoxyd zu, fällt mit KOH an und wiederholt nach KCN-Zusatz die Fällung mit Schwefelwasserstoff. Man befreit die durch Auflösen in möglichst wenig Salzsäure erhaltene Cadmiumlösung völlig von Schwefelwasserstoff, stumpft mit Kalilauge ab, löst den entstandenen Niederschlag mit Kaliumcyanid in geringem Überschuss und scheidet das Cadmium bei 80°, 5 V und 5 Amp. schnellelektrolytisch ab. Die Beleganalysen aus synthetischen Proben mit je 0,0369 g Cd und 1–8 g Zn zeigen sehr gute Übereinstimmung. Die Differenz beträgt nur 0,0001–0,0003 g Cadmium. Da aber Blausäure von manchen Menschen nicht leicht wahrgenommen wird und zudem auf manche Menschen besonders giftig wirkt, sei vor dem Arbeiten mit Kaliumcyanidlösungen gewarnt, zumal die Trennung in 5–6%iger Schwefelsäurelösung mit nachfolgender Elektrolyse in schwacher Sulfatlösung zum gleichen Ziele führt. Dem Mißstand der Verarbeitung grösserer Einwagen begegnen Chalupny und Breisch durch die bereits von Kupferschläger<sup>2)</sup> angegebene Anreicherung wenig Cadmium enthaltender Zinklösungen mittels Zinkstaubs. Da letzterer aber leicht cadmiumhaltig ist, digerieren sie die auf 80° erwärmte Lösung 1–2 Stunden mit etwa  $\frac{1}{2}$  g reiner Elektrolytzinkfeile. Das quantitativ abgeschiedene Cadmium wird mit wenig ungelöst gebliebenem Zink filtriert und dann erst, wie beschrieben, verarbeitet.

Zur Trennung des Zinks vom Nickel empfiehlt A. Ludwig<sup>3)</sup>, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff in schwach salzsaurer Lösung Ammoniumtartrat zuzusetzen. Die 0,1 g Zn und 0,1 g Ni enthaltende, 150–120 *ccm* betragende Lösung wird mit Natriumcarbonat bis zu einem eben bestehenbleibenden Niederschlag, dann mit 8–12 *ccm* 0,1 n-Salzsäure für je 100 *ccm* und im ganzen mit 0,1–0,5 g Ammoniumtartrat versetzt. Bei 60–70° lässt man einen raschen Schwefelwasserstoffstrom 6–10 Minuten durchstreichen und bei etwa 60° absitzen. Nach erfolgter

<sup>1)</sup> Lehrbuch der Mineralanalyse, deutsche Ausgabe, II, S. 118 (1904). —

<sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 21, 409 (1882). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 122, 239 (1922).



Klärung wird heiss filtriert und mit 0,2% Ammoniumtartrat enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Der Niederschlag könnte direkt zur Bestimmung als ZnS verwendet werden, wenn es nicht vorzuziehen wäre, ihn nach Auflösung in Salzsäure maßanalytisch zu bestimmen. Bei Verwendung von 2 g und mehr Ammoniumtartrat für das gleiche Volumen sowie bei stärkerer Erwärmung fällt jedoch ZnS nickelhaltig aus!

Für den Sonderfall der Bestimmung von Zink und Calcium in Gegenwart von Blei ist es nach E. Nyman<sup>1)</sup> möglich, ohne vorübergehende Abscheidung des Bleis lediglich nach Zusatz einer genügenden Menge Ammoniumacetat die Ferrocyankaliumtitration direkt vorzunehmen. Ferner kann aus solcher Lösung Kalk mit Oxalsäure frei von Bleioxalat gefällt werden.

Für die Zinkbestimmung in Kiesen empfiehlt L. Lorck Hagen<sup>2)</sup>, nach Ausfällung des Eisens mit Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumchlorid, die Kupferfällung in schwach salzsaurer Lösung statt mit Schwefelwasserstoff mit Natriumhyposulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) vorzunehmen.

Zur Bestimmung von Zink in Arsenopyriten mit 45% Arsen bei Gegenwart von weniger als 5% Zink gibt L. R. Raymond<sup>3)</sup> Vorschriften an. Danach werden 0,5 g Substanz mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfat und 7–10 ccm konz. Schwefelsäure vermischt. Nach Zugabe von etwas Filtrierpapier erhitzt man erst vorsichtig, schliesslich stärker bis zur Vertreibung der Schwefelsäure und völligen Oxydation des Papiers. Die abgekühlte Schmelze wird mit 10 ccm heissem Wasser aufgenommen, mit 20 ccm konz. Salzsäure zur Sirupkonsistenz eingedampft und zur Entfernung des restlichen Arsens nach nochmaligem Säurezusatz wiederholt eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 ccm Salzsäure und 10 g Ammoniumchlorid erwärmt. Man verdünnt auf 150 ccm, versetzt mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd und mit Ammoniak im Überschuss, kocht, filtriert, wiederholt diese Fällung bei viel Eisen, versetzt die vereinigten Filtrate mit 7–8 ccm Salzsäure im Überschuss, verdünnt auf 400 ccm, kocht mit Proberblei zur Fällung des Kupfers und titriert im Filtrat der Fällung das Zink nach M. Galletti.

Die Bestimmung von Zink in Flußspaten nimmt W. V. Brumbaugh<sup>4)</sup> in der Weise vor, dass er erst mit Schwefelsäure zersetzt, anstatt einfacher direkt mit Soda aufzuschliessen. Die Überführung des abgeschiedenen Zinksulfids in Zinkpyrophosphat stellt zudem eine unnötige Arbeitsverlängerung unter Herabsetzung der Genauigkeit dar.

Die Untersuchung von Erzen, die Zink in unlöslicher Verbindung enthalten, soll nach E. Leroy Adkins<sup>5)</sup> dadurch erleichtert werden, dass die Silicate nach Eindampfen mit Salzsäure bis fast zur Trockne mit der gleichen Schwefelmenge vermischt und auf rotglühender

<sup>1)</sup> Canadian Chemical Journ. **111**, 7 (1919); Chem. News **119**, 75 (1919); durch Chem. Zentrbl. **90**, IV, 893 (1919). — <sup>2)</sup> Tidskr. Kemi Bergvaesen **8**, 34 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 172 (1928). — <sup>3)</sup> Chemist-Analyst **17**, Nr. 2, 6 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 87 (1928). — <sup>4)</sup> Chemist-Analyst Nr. 38, 18 (1922); durch Chem. Zentrbl. **94**, II, 1052 (1923). — <sup>5)</sup> Engin. Mining. Journ. **125**, 776 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 276 (1928).



Platte abgebrannt werden. Dadurch sollen sich in Säuren lösliche Sulfide und Sulfate bilden, was theoretisch nicht möglich erscheint.

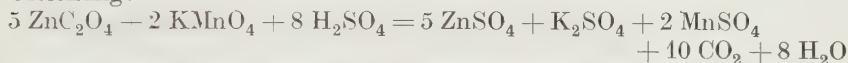
Über die Bestimmung des Zinks und Bleis in den australischen Konzentraten hat A. Fiévet<sup>1)</sup> vergleichende Untersuchungen nach verschiedenen Methoden vorgenommen und dabei für technische Zwecke gut übereinstimmende Resultate erhalten. Zink wurde nach M. Galletti<sup>2)</sup> und nach der belgischen Schaffnermethode<sup>3)</sup>, Blei durch Titration nach H. Alexander<sup>4)</sup> und durch Schmelzen im eisernen Tiegel bestimmt.

Eine neue Methode der maßanalytischen Bestimmung von Zink in Zinkweiss und technischem Chlorzink gibt Iw. Tananaeff<sup>5)</sup> an. Die Titration erfolgt hierbei nach W. H. Cone und L. C. Cady<sup>6)</sup> mit einer Ferrocyankaliumlösung, die wenig Ferricyanalkium enthält, unter Verwendung von Diphenylamin, besser Diphenylbenzidin als innerem Indikator. Genaue Resultate erhält man auch hier nur, wenn die Titerstellung genau wie die Analyse durchgeführt wird. Die genauesten Resultate (bis auf 0,1% genau) werden durch Zusatz eines Überschusses von Ferrocyankaliumlösung und nachfolgende Rücktitration mit Kaliumpermanganat unter Verwendung von Indigo als Indikator erhalten. Die Stellung der Ferrocyankaliumlösung gegen Kaliumpermanganat erfolgt mit Methylviolett oder Tropäolin 00 als Indikator. — Für die Bestimmung von Zinkoxyd in Zinkweiss werden etwa 0,3–0,4 g in 2 n-Schwefelsäure gelöst. Man verdünnt auf 250 ccm, kocht 25 ccm davon mit 5 ccm gesättigter Kaliumbisulfatlösung auf, gibt 25 ccm einer 0,025 n-Ferrocyankaliumlösung zu und titriert nach erfolgter Abkühlung mit 0,025 n-Kaliumpermanganatlösung unter Verwendung von Indigo als Indikator. — Zur Zinkbestimmung in Chlorzink werden 0,2 ccm einer Lösung abgewogen, mit 10–20 ccm Wasser, 1 ccm Salzsäure, 8–10 ccm konz. Ammoniak und einigen Tropfen Brom oder Wasserstoffsuperoxyd versetzt, 5–10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und auf 250 ccm aufgefüllt. Alsdann versetzt man 25 ccm des Filtrats mit 2–3 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm gesättigter Kaliumbisulfatlösung, kocht auf, setzt Ferrocyanalkium im Überschuss zu und titriert mit Kaliumpermanganat zurück.

Auf die Zinkbestimmung in Messing und Rotguss oder anderen zinkhaltigen Legierungen nach dem Oxalat-Permanganatverfahren weist E. Knoppick<sup>7)</sup> mit der Absicht hin, dadurch diese auf H. L. Ward<sup>8)</sup> zurückzuführende, wenig bekannte Methode interessierten Kreisen näher zu bringen. Die weniger als 100 ccm betragende, 0,2 g Substanz enthaltende reine Zinklösung wird heiss mit 2 g Oxalsäure versetzt; nachdem sich die Oxalsäure gelöst hat, gibt man

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. Belg. **28**, 351 (1919); durch Chem. Zentrbl. **93**, IV, 656 (1922). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **4**, 213 (1865). — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **73**, 410 (1858); vergl. diese Ztschrft. **9**, 465 (1870). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **42**, 630 (1903). — <sup>5)</sup> Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 686 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2356 (1932). — <sup>6)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **74**, 214 (1928). — <sup>7)</sup> Chem. Ztg. **56**, 663 (1932). — <sup>8)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **54**, 227 (1915).

50 *ccm* Eisessig zu. Der auf dem Wasserbad sich klar absetzende Niederschlag wird filtriert, mit lauwarmem, essigsäurehaltigen Wasser gewaschen und in 25–30 *ccm* heisser Schwefelsäure (1:4) gelöst. Die Lösung wird mit 0,1 *n*-Kaliumpermanganatlösung titriert. Aus der Gleichung:



erkennt man, dass 1 *ccm* 0,1 *n*-Kaliumpermanganatlösung 0,003269 *g* Zink entspricht. Zinn, Blei, Kupfer, Eisen, Aluminium und Nickel dürfen nicht zugegen sein! Mangan wird wie das Zink erfasst (1 *ccm* 0,1 *n*- $\text{KMnO}_4$ -Lösung = 0,0027465 *g* Mn), sodass nebenher nur eine besondere Manganbestimmung ausgeführt zu werden braucht, um die dem Mangan entsprechende Kaliumpermanganatmenge in Abzug zu bringen. Neuere Versuche ergaben die Ersetzbarkeit des teuren Eisessigs durch den viel billigeren denaturierten Spiritus, welcher durch Destillation von den schwersiedenden Vergällungsmitteln so weit getrennt ist, dass bei der Vereinigung mit der wässrigen Lösung nur noch eine opalisierende, die Titration weiter nicht störende Trübung auftritt. Zusatz von  $\frac{1}{5}$  des Alkoholvolumens an konz. Essigsäure empfiehlt sich zur schnelleren Abscheidung des Niederschlags. Da diese Methode aber eine sehr reine Zinklösung verlangt, die ohne weiteres nach einer der vielen bewährten Methoden direkt titrierbar ist, dürfte sich ihre Anwendung nur in besonderen Fällen empfehlen.

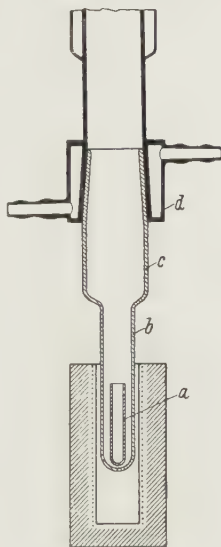


Abb. 28.

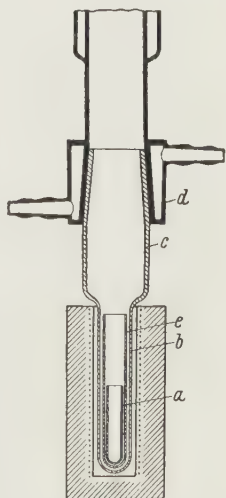


Abb. 29.

Eine in wenigen Minuten ausführbare Schnellanalyse von Messing veröffentlichten St. von Bogdandy und M. Polanyi<sup>1)</sup>. Diese rein thermische Analyse gründet sich auf die beim Schmelzpunkt des Kupfers (1083°) günstig liegenden Dampfdrucke der in Betracht kommenden Metalle. Während Kupfer und Eisen bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 0,001 *mm* haben, zeigt Blei einen solchen von 5 *mm*, Zink einen solchen von 5 *at*. Die Bestimmungen erfolgten in der nach den Angaben von Bogdandy und Polanyi von W. C. Heraeus gebauten Apparatur, wie sie in den Zeichnungen (Abb. 28 und 29) wiedergegeben ist. Man wägt 0,15–0,2 *g* Späne oder Granalien in das Quarzrohr a (Abb. 28) ein, stellt dieses in den Quarzbehälter b, fügt die Dichtungsmuffen an, öffnet die Hochvakuumpumpe und erhitzt nach einigen

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. Metallkunde, 4, 164 (1927).

Sekunden durch den auf  $1190^{\circ}$  vorgeheizten elektrischen Ofen. Nach 6 Minuten wird der Ofen entfernt, der Behälter b mit Wasser abgekühlt und das Rohr gewogen. In einem nur aus Cu und Zn bestehenden Messing wurde der Kupfergehalt in sehr guter Übereinstimmung mit der chemischen Analyse gefunden (auf wenige Hundertstel Prozent genau). Soll Blei neben Zink bestimmt werden, so stellt man das Rohr a in das längere Rohr e und dieses dann in den Behälter c (Abb. 29, S. 467). Erhitzt man nun in der oben angegebenen Weise auf  $1190^{\circ}$ , so schlägt sich mit dem Blei ein Teil des Zinks in dem oberen Teil des Rohres e nieder. Erhitzt man dieses nun auf  $600^{\circ}$ , so bleibt das Blei quantitativ zurück, während das Zink vollständig verflüchtigt wird. Das Blei wird sodann gewogen. Da es erwünscht sein dürfte, den Preis dieser Spezialapparatur zu kennen, so teilen wir hier mit, dass dieser mit Ersatzteilen und allen Nebenapparaten etwa 717.— bis 744.— RM. beträgt, je nachdem, ob mit Gleich- oder Wechselstrom gearbeitet wird.

Die Untersuchung des Handelszinks unter Berücksichtigung von Pb, Fe, Cd, Cu, Sb, As, Sn nimmt E. Olivier<sup>1)</sup> für praktische Zwecke nur auf nephelometrischem und colorimetrischem Wege vor. Hierzu zersetzt er 50 g Zink durch tropfenweisen Zusatz von 220 ccm Salpetersäure (D 1,38), kocht auf, füllt auf 1 l auf und vergleicht die entstandene Trübung mit künstlichen Trübungen von 0,005—0,1% Zinn enthaltendem Zink. Gehalte von 0,005% und 0,01% Antimon sind so nicht feststellbar. Neben Zinn vorhandenes Antimon bleibt in der Hauptmenge ungelöst. Bei Anwesenheit von weniger als 0,03% Zinn wird gleichzeitig vorhandenes Antimon an der Aufhellung der Lösung erkannt, wenn man 200 ccm derselben 10 ccm 25%ige Ammoniumtartratlösung zufügt. Bei höheren Zinngehalten behandelt man 25 g und eine Vergleichsprobe mit 0,0015 g Antimon mit je 100 ccm Salpetersäure und 50 ccm Weinsäurelösung, übersättigt mit 350 ccm Ammoniak, scheidet durch fraktionierte Fällung mit Natriumsulfid erst Cu, Pb, Cd, dann Zn ab und im Filtrat des letzteren mit 200 ccm Salzsäure die Sulfide von Sn, Sb, As. Diese Sulfide erhitzt man mit 100 ccm Salzsäure, 100 ccm Wasser und 10 ccm Weinsäure zum Sieden und vergleicht nach Verdünnung und Natriumsulfidzusatz eine durch  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  bedingte Rotfärbung, nach Filtration und Ammoniakzusatz eine durch Zinn gelb gefärbte Lösung mit entsprechenden Standardlösungen. Das Blei wird elektrolytisch oder colorimetrisch durch die Braunfärbung in weinsaurer ammoniakalischer Lösung ermittelt.

Zur Bestimmung der Verunreinigungen im unreinen Zink und zur chemischen Analyse handelsüblicher Marken Elektrolyt-Zink und Gekrätz bringen die Angaben von H. N. Merr<sup>2)</sup> nichts Neues. Im wesentlichen beruht der Arbeitsgang auf einer Trennung der Verunreinigungen durch Behandeln mit 10%iger Schwefelsäure, wodurch Fe, Cd, Zn gelöst werden, während Pb, Sn, Cu, Sb ungelöst bleiben und nach üblichen Trennungs- und Bestimmungsverfahren ermittelt werden.

Die schnelle Bestimmung von Blei und Cadmium in hoch-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. [2] 2, 199 (1920). — <sup>2)</sup> Metal. Ind. (London) 33, 53 (1928); durch Chem. Zentrbl. 99, II, 922 (1928).



wertigem Rohzink von H. F. Bradley<sup>1)</sup> beruht im wesentlichen auf der Abscheidung von Cadmium und Blei aus der stark ammoniakalisch gemachten Nitratlösung mit Natriumsulfid und Trennung der Sulfide mit kochender Schwefelsäure von 25 Gew. %.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen in hochwertigem Rohzink löst man nach H. F. Bradley<sup>2)</sup> Zink in grösserer Menge in Salzsäure-Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, löst das abfiltrierte Eisenhydroxyd in Essigsäure und bestimmt das Eisen durch die sehr empfindliche Salicylsäurereaktion colorimetrisch.

Eine neue gravimetrische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Cadmiums empfehlen Pulin Behari Sarkar und Benoy Krishna Datta-Ray<sup>3)</sup>. Diese beruht auf der Bildung des Komplexsalzes  $\text{Cd}(\text{CNS})_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$  beim Zugeben von Ammoniumrhodanid-Hydrazinhydratlösung zu einer neutralen oder schwach sauren Cadmiumlösung. Die Reaktion entspricht also derjenigen von Nickel und Kobalt, über die schon berichtet wurde<sup>4)</sup>. Man kann mit ihr noch  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ g Cd}$  in 1 *ccm* nachweisen. Da aber der Cadmiumniederschlag in Wasser viel löslicher ist als die entsprechende Kobaltverbindung, teilen wir im folgenden die Arbeitsvorschrift für die Cadmiumbestimmung mit:

Man verdünnt die neutrale oder schwach saure Lösung derart, dass in 100 *ccm* Lösung nicht mehr als 0,1 g Cd enthalten ist, versetzt mit 10 oder 15mal so viel Ammoniumrhodanid als theoretisch berechnet ist, rührt um, fügt tropfenweise eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Hydrazinhydrat zu, bis die Fällung beginnt, dann noch 2 oder 3 Tropfen und lässt 1–2 Minuten stehen. Nun gibt man 50 *ccm* 30%igen Alkohol hinzu und kühlt auf mindestens 12° ab. Inzwischen hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt. Man filtriert durch einen Glas- oder Asbest-Goochtiiegel ab und wäscht mit 100 *ccm* 25%igem Alkohol aus, der 1,5 g Ammoniumrhodanid und 0,025 g Hydrazinhydrat enthält. Zum Schluss wäscht man mit absolutem Alkohol aus und trocknet bei einer Temperatur, die 80° nicht überschreitet. Im übrigen wird so verfahren, wie bei der Kobaltbestimmung.

Als einfache Methode zur Trennung von Cadmium und Wismut in niedrigschmelzenden Legierungen empfehlen W. H. Keefe und I. L. Newell<sup>5)</sup> folgendes Verfahren. Man löst in Salpetersäure, scheidet Zinn und Blei in bekannter Weise ab, fällt das Wismut aus der 25%igen schwefelsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltiger verdünnter Schwefelsäure aus, löst den Niederschlag in Salpetersäure, scheidet das Wismut als Oxychlorid<sup>6)</sup> ab und wägt. Aus dem schwefelsauren Filtrat vom Wismutsulfid verjagt man den Schwefelwasserstoff; dann neutralisiert man nahezu mit Ammoniak, fällt das Cadmium mit Schwefelwasserstoff, führt das Sulfid in Sulfat über und bringt es als solches zur Wägung. L. da Rocha-Schmidt.

<sup>1)</sup> Chemist-Analyst 4 (1922); durch Chem. Zentrbl. 93, IV, 692 (1922). — <sup>2)</sup> Chemist-Analyst 18 (1922); durch Chem. Zentrbl. 93, IV, 692 (1922). — <sup>3)</sup> Journ. Indian Chem. Soc. 7, 251 (1930). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 92, 372 (1933). — <sup>5)</sup> Chemist-Analyst 21, Nr. 2, 8 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 3471 (1932). — <sup>6)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 84, 463 (1931).



**Quecksilber.** In den letzten Jahren wurden verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers, darunter vor allem mikrochemische Verfahren ausgearbeitet; ferner wurden Verbesserungen und Genauigkeitsprüfungen schon bekannter Methoden vorgenommen.

So fand J. Eury<sup>1)</sup> eine Verbesserung der quantitativen Quecksilberbestimmung nach der Cyanidmethode von G. Denigès. Es ist ihm gelungen, das Verfahren so umzugestalten, dass die bislang nötige Benutzung von Korrekturformeln überflüssig geworden ist. Die Methode von Denigès beruht auf der Titration einer Alkalicyanidlösung mit einer Quecksilbersalzlösung, und zwar einer ammoniakalischen Lösung, unter Verwendung von Kaliumjodid als Indikator. Dabei bildet sich zunächst das leicht lösliche komplexe  $\text{Hg}(\text{CN}_4)''$ -Ion; erst wenn alles Cyanid in das Komplex-Ion übergegangen ist, kann sich mit einem überschüssigen Tropfen Quecksilbersalzlösung schwer lösliches Mercurijodid bilden. Der Endpunkt der Reaktion ist an der ersten bleibenden Trübung zu erkennen. Eury führt ausser der gewöhnlichen Titration eine zweite aus, bei der eine dem vorhandenen Quecksilber fast genau entsprechende Menge Kaliumcyanid zugesetzt wird. Das neue Verfahren gestattet eine weitere Verfeinerung der Methode durch Anwendung einer 0,05 n- statt der bisher üblichen 0,1 n-Lösung.

A. Pinkus und M. Katzenstein<sup>2)</sup> berichten über Bestimmung und Trennungen des Quecksilbers mittels Kupferrons. Einwertiges Quecksilber lässt sich mittels Kupferrons  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{ONH}_4]$  aus saurer Lösung quantitativ fällen. Die quantitative Bestimmung des Quecksilbers nimmt man am besten nach Auflösen<sup>3)</sup> des Niederschlags elektrolytisch vor. Ganz kleine Mengen werden nephelometrisch gemessen. Es ist ferner genau angegeben, wie man  $\text{Hg}^{\text{I}}$  von  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}$  von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$  trennen kann.

E. Cattelain<sup>4)</sup> beschreibt eine neue Methode der quantitativen Quecksilberbestimmung im Quecksilbercyanid. Seit den Arbeiten von H. Rose<sup>5)</sup> ist bekannt, dass Mercurichlorid in wässriger Lösung, mit einem Überschuss von unterphosphoriger Säure oder einem ihrer Salze in salzsaurer Lösung versetzt, zu metallischem Quecksilber reduziert wird. 1897 zeigten L. Vanino und F. Treubert<sup>6)</sup>, dass die Reduktion in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd nur bis zu Mercurochlorid führt. E. Cattelain<sup>7)</sup> stellte die für den quantitativen Verlauf dieser Reaktion günstigsten Bedingungen (Arbeiten mit Glasfiliertiegel) fest und fand bei der Untersuchung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  und  $\text{HgCl}_2$  quantitative

<sup>1)</sup> Bull. Sciences Pharmacol. **37**, 599 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3705 (1931). — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. Belg. **39**, 179 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 1889 (1930). — <sup>3)</sup> Wie der Niederschlag aufgelöst werden soll, wird in dem kurzen Referat nicht mitgeteilt. — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. **13**, 97 (1931); Ann. falsific. **24**, 34 (1931); Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 1406 (1931). — <sup>5)</sup> Pogg. Ann. **9**, 375 (1827); vergl. ausserdem H. Rose, Traité complet de Chimie analytique, I, S. 522 (1859) und II, S. 754 (1862). — <sup>6)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1999 (1897); vergl. diese Ztschrft. **83**, 469 (1931). — <sup>7)</sup> Ann. Chim. anal. appl. **12**, 257 (1930); Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **11**, 580 (1930); Ann. falsific. **23**, 414 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 469 (1931).

Werte. Dagegen führte die Reaktion bei  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  zu metallischem Quecksilber. Die Methode kann jedoch nach den neuen Arbeiten von Cattelain<sup>1)</sup> auch bei  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  angewendet werden, wenn dieses durch  $\text{KMnO}_4$  zuerst zu Cyanat oxydiert wird, dessen Zersetzungsprodukte durch unterphosphorige Säure ( $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ ) die Reaktion nicht stören.

Vorschrift: 10 ccm einer 0,1 n- $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung, deren Titer zur Kontrolle durch quantitative Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid bestimmt wurde, 10 ccm 10%ige Natriumchloridlösung, 2 ccm 20%iges Ammoniak und 10 ccm gesättigte Kaliumpermanganatlösung werden in einem bedeckten Becherglas auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $80^\circ$  erhitzt. Zur Reduktion des überschüssigen Kaliumpermanganats werden unter weiterem Erhitzen während 5 Minuten 2 ccm Äthylalkohol zugefügt. Die Lösung des hierbei ausgeschiedenen Mangandioxyds wird durch Zusatz von 5 ccm Salzsäure (D 1,19) bei  $80^\circ$  erreicht. Nach vollständigem Erkalten wird die Lösung allmählich mit 20 ccm einer Wasserstoffperoxydlösung von 10–12 Vol.-% und 2 ccm 50%iger unterphosphoriger Säure (D 1,274) versetzt. Nach 5 Minuten wird der Mercurochlorid-Niederschlag in einen Jenaer Glasfilitertiegel (1 G 4) gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen, eine Stunde bei  $100^\circ$  getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung ergab den theoretischen Wert der angewendeten 0,1 n-Quecksilbercyanidlösung.

Eine Methode der quantitativen Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Arsen in einer Lösung, die alle drei Elemente neben Eisensalzen enthält, arbeitete Foerster<sup>2)</sup> aus.

Prinzip der Methode: Aus einer Quecksilbersulfat, Kupfersulfat und Arsenit enthaltenden Lösung wird zuerst das Quecksilber als Kalomel gefällt nach der von Cattelain<sup>3)</sup> abgeänderten Methode von Vanino und Treubert. Nach Wägung des Niederschlags wird dessen Gehalt an Quecksilber noch kontrolliert durch Titration nach der Methode von G. Denigès, die von L. Colombier<sup>4)</sup> auf grössere Mengen Quecksilber angewendet wurde. Versuche mit Lösungen, die allein Quecksilbersalze enthielten und deren Gehalt an Hg auf vier verschiedene Methoden bestimmt wurde (durch Fällung als  $\text{HgS}$ , als Kalomel, nach der titrimetrischen Silbercyanidmethode, nach der Rhodanidmethode) hatten nämlich erwiesen, dass die Bestimmung des Quecksilbers durch Wägung als Kalomel unter genau denselben Bedingungen manchmal zu niedrige Werte ergab. Nach F. P. Treadwell sind die Ergebnisse bis zu 0,4% zu niedrig; R. Fresenius gibt an, dass der kleinste Überschuss an unterphosphoriger Säure etwas Kalomel reduziert.

Im Filtrat wird zunächst Kupfer, dann Arsen bestimmt.

Arsenverbindungen stören in der Kälte die Reaktion nicht; sie werden durch unterphosphorige Säure nicht zu As reduziert. Dagegen werden Eisensalze reduziert. Auch Kupfersalze stören nicht, sie wirken jedoch als Katalysatoren; sie zersetzen das Wasserstoffperoxyd schnell,

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. **13**, 97 (1931); Ann. falsific. **24**, 34 (1931); Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 1406 (1931). — <sup>2)</sup> Ann. Chim. anal. appl. **13**, 225 (1931). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **83**, 469 (1931). — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. **12**, 71 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 208 (1931).

zugleich wird die unterphosphorige Säure oxydiert. Man muss also bei Anwesenheit von Kupfer- und Eisensalzen viel unterphosphorige Säure zusetzen, um die Reduktion zu Kalomel zu erreichen. Bei Zusatz von sehr viel unterphosphoriger Säure enthält der gefällte Kalomel allerdings leicht metallisches Quecksilber, dagegen keine fremden Metalle. Die Schwierigkeit besteht also darin, eine zur Reduktion der Quecksilber(2)-salze hinreichende Menge Reduktionsmittel, jedoch keinen Überschuss zuzusetzen.

Diese Schwierigkeit wurde behoben durch Verwendung einer 0,1 n-Hypophosphitlösung anstatt unterphosphoriger Säure oder Bougaults Reagens<sup>1)</sup>. Um bei Zusatz eines Überschusses eine Reduktion zu metallischem Quecksilber zu vermeiden, wird mit verdünnteren Lösungen gearbeitet als bei Cattelain.

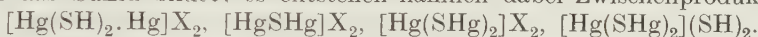
Vorschrift: Die zu untersuchende Lösung wird mit 5 g Natriumchlorid (bei Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit so viel Natriumchlorid, dass nur Salzsäure als freie Säure vorhanden ist) und 10–15 ccm Salzsäure von 10 Vol.-% versetzt und auf 150–180 ccm verdünnt. Dazu gibt man 12–14 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung von 10 Vol.-% und unter Schütteln in Abständen von einigen Minuten je 2 ccm Hypophosphitlösung, vom Beginn der Fällung an nur je 1 ccm. Nach 20–30 Minuten filtriert man durch einen Gooch-tiegel in eine Saugflasche, in die man 2–3 ccm Hypophosphitlösung gibt, um die Vollständigkeit der Fällung nachzuprüfen. Nun wird zehnmal mit kaltem Wasser gewaschen; hierauf wird getrocknet und gewogen; der Niederschlag wird in Königswasser gelöst. Diese Lösung wird zu einer Mischung von 20 ccm 0,1 n-Cyanidlösung, 30–40 ccm Ammoniak,  $\frac{1}{2}$  ccm Jodidlösung und 30–40 ccm Wasser zugefügt und mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung titriert. Diese Quecksilberbestimmung durch Titration gibt bessere Resultate als die durch Wägung als Kalomel. Das Filtrat von dem Mercurchlorid wird mit Kaliumhydroxyd in Stücken bis zur stark alkalischen Reaktion und mit Wasserstoffperoxyd versetzt; sodann wird auf 100–150 ccm eingedampft. Der dabei entstehende schwarze Niederschlag, der Eisen, Kupfer und einen grossen Teil des Arsens enthält, wird abfiltriert, gewaschen (Filtrat A, aufbewahren!), in 20 ccm Schwefelsäure, die mit einigen ccm  $\text{HNO}_3$  versetzt wurden, gelöst und der Elektrolyse unterworfen. Darnach wird die eingeeengte Elektrolysenflüssigkeit mit dem konz. Filtrat A vereinigt, mit Kaliumhydroxyd im Überschuss versetzt und erhitzt. Zur Fällung des Arsens wird  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der Niederschlag, der Arsen und Eisen enthält, wird 12–24 Stunden mit Salzsäure digeriert; dann wird das Arsensulfid abfiltriert und in  $\text{NH}_3$  gelöst. Die Lösung wird mit 3 ccm Perhydrol versetzt, durch leichtes Erhitzen eingeengt und darnach mit mehr  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Nach dem Erkalten wird das Arsen mit Magnesiainmischung nach O. Bailly<sup>2)</sup> gefällt.

Versuche mit Lösungen von bekanntem Gehalt zeigten, dass die Trennung von Cu und Hg vollständig ist.

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 15, 527 (1900); [7] 17, 97 (1902); vergl. diese Ztschrft. 43, 254 (1904). — <sup>2)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 2, 174 (1920).

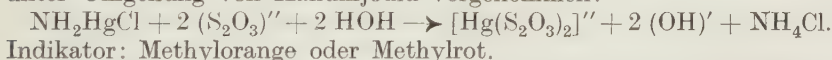


E. P. Fenimore und E. C. Wagner<sup>1)</sup> prüften die Genauigkeit der quantitativen Quecksilberbestimmung bei direkter Fällung als Sulfid aus saurer Lösung. Sie fanden, dass bei der Fällung ein unreines Produkt entsteht, welches zu schwer ist. In Gegenwart von Salzen im Überschuss und in Gegenwart von Jodid vermehrt sich der positive Fehler. Diese Tatsachen scheinen bedingt zu sein durch die Fähigkeit des gefällten Quecksilbersulfids, die Mitfällung anderer Moleküle zu bewirken, und vielleicht durch die Natur des Mechanismus, nach dem sich das Sulfid bildet: es entstehen nämlich dabei Zwischenprodukte<sup>2)</sup>



Das Verfahren von J. Volhard<sup>3)</sup> ist genau, wenn es bei Lösungen angewendet wird, die ausschliesslich Quecksilbersalz enthalten, dagegen verursacht die Gegenwart anderer Salze, vor allem von Jodiden, zu hohe Werte. In diesem Fall kann Behandeln mit NaHS und Wiederfällen von HgS die Schwierigkeit beseitigen. Der Erfolg der Volhardschen Methode in Abwesenheit eines Überschusses von Salzen kann durch den Umstand bedingt sein, dass Sulfidbildung nur eine Umwandlung von  $(\text{SHgS})\text{Na}_2$  zu der entsprechenden Ammoniumverbindung erfordert, welche beim Erhitzen zerfällt, und zwar irreversibel, da  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  entweichen.

Zur Bestimmung von Mercurioxyd und Mercuriammoniumchlorid bietet die Methode von E. J. Schorn und R. M. Mc Crone<sup>4)</sup> erhebliche Vorteile. Die Bestimmung wird mit Thiosulfat alkalimetrisch unter Umgehung von Kaliumjodid vorgenommen:



Sehr einfach gestaltet sich die von J. Barceló<sup>5)</sup> vorgeschlagene volumetrische Bestimmung des Mercuri-Ions. Die von W. Herzog<sup>6)</sup> beschriebene Komplexverbindung des Benzidins mit  $\text{HgCl}_2$  wird zur indirekten volumetrischen  $\text{Hg}^{++}$ -Bestimmung verwendet. Eine etwa 2%  $\text{Hg}^{++}$  enthaltende Lösung wird bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit der Benzidinlösung (4 g Benzidin werden in 10 ccm Essigsäure und 10 ccm Wasser gelöst; diese Lösung wird in 1 l Wasser von 70° eingetragen) versetzt; der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und in etwa n-Salzsäure gelöst. In der Lösung fällt man mit etwa n- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung das Benzidin, filtriert nach dem Abkühlen ab und titriert mit 0,1 n-NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein, wobei 1 ccm 0,01357 g  $\text{HgCl}_2$ , bzw. 0,01002 g Hg entspricht. Der durchschnittliche Fehler beträgt etwa 0,4%.

Verschiedene Methoden zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen schlägt Jean<sup>7)</sup> vor. Bei der einen Methode gelangt

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2453 (1931). — <sup>2)</sup> G. Mc P. Smith und W. L. Semon, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1325 (1924). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **18**, 288 (1879). — <sup>4)</sup> Pharmaceutical Journ. and Pharmacist **128**, 187 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3206 (1932). — <sup>5)</sup> Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 71 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2070 (1932). — <sup>6)</sup> Chem. Ztg. **50**, 642 (1926). — <sup>7)</sup> Bull. soc. pharm. Bordeaux **3**, 176 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1271 (1932).



die zur Bildung von  $\text{HgJ}_2$  nötige Menge Jod in Form von Jodat zur Messung. Das Quecksilber wird durch Formalin als Metall ausgefällt und dann in 0,02 n-Jodlösung gelöst; nach Vertreiben des überschüssigen Jods auf dem Wasserbad wird das an Quecksilber und Alkali gebundene Jod bestimmt. Hierzu wird das Jodid entweder nach R. Bernier und G. Péron<sup>1)</sup> mit Permanganat oder mit Brom in Jodat übergeführt; das nach Zusatz von KJ und Eisessig freiwerdende Jod wird mit 0,02 n-Thiosulfatlösung titriert. Wegen des in der Jodlösung vorhandenen Kaliumjodids ist ein Leerversuch erforderlich.

Nach einer anderen Methode von Jean<sup>2)</sup> wird Quecksilber in Lösungen, die weniger als 0,1 g/l enthalten, dadurch bestimmt, dass es mit Thiosulfat als Sulfid gefällt und an  $\text{CaCO}_3$  adsorbiert wird. In der Lösung des Niederschlags lässt es sich nach E. Rupp und F. Lehmann<sup>3)</sup> titrieren.

Ausführung: Die Lösung des Quecksilber(2)-salzes wird mit 0,5 g  $\text{CaCO}_3$  und 5 ccm Salzsäure zum Sieden gebracht. Durch Zusatz von 5 ccm einer 10%igen Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällt man das Quecksilber als  $\text{HgS}$  und neutralisiert dann mit konz. Sodalösung. Nach dem Abkühlen und Absitzen filtriert man durch einen Gooch- oder Glasfiltertiegel, der vorher mit 0,5 g  $\text{CaCO}_3$  in wässriger Aufschlämmung beschickt wurde. Die Filterplatte des Goochtiegels wird vor dem Eintragen des Kalks mit einer doppelten Lage Filtrierpapier bedeckt. Der durch Durchsaugen von Luft, dann im Schwefelsäureexsiccator getrocknete Niederschlag wird in 4–5 ccm Salzsäure und 5 ccm Bromwasser gelöst. Man gibt 2 ccm Formalin und nach Umschütteln 5 ccm Natronlauge zu, säuert nach vollständiger Reduktion mit 5 ccm Essigsäure an und versetzt mit 2 ccm 20%iger Kaliumjodidlösung und 20 ccm 0,02 n-Jodlösung. Nach dem Auflösen des Quecksilbers gibt man 1 ccm verdünnte Salzsäure zu und titriert den Überschuss an Jod mit Thiosulfat. 1 ccm 0,02 n-Jodlösung entspricht 2 mg Quecksilber.

Eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis und zur nephelometrischen Bestimmung sehr kleiner Mengen Quecksilber beschreiben J. Golse und Jean<sup>4)</sup>. Die Methode beruht auf der Messung der Trübung, die auf Zusatz von Alkaloidsalz und KJ zu der Lösung von Mercurisalzen auftritt. 1 ccm der Lösung, die nicht weniger als 2 mg  $\text{Hg/l}$  enthält, wird mit je 0,1 ccm 2,5%iger Strychninsulfatlösung und 0,5%iger Kaliumjodidlösung versetzt. Die entstehende Trübung wird mit der verglichen, die bekannte Mengen Quecksilber hervorrufen. Liegen noch verdünntere Lösungen von Quecksilber bis herab zu 0,2 mg/l vor, so kann man das Quecksilber anreichern. Man versetzt 25 ccm der Lösung mit 0,1 ccm einer Lösung von 1 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  und 5 ccm n-Natronlauge in 1 l und fällt mit Bougaults Reagens (einer salzsauren Lösung von unterphosphoriger Säure) Arsen und Quecksilber aus. Der unter Zentrifugieren ausgewaschene Niederschlag wird durch einen Tropfen Brom in Lösung gebracht. Dann fügt man einen Tropfen

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 3, 242 (1911). — <sup>2)</sup> Bull. soc. pharm. Bordeaux 68, 102 (1930); durch Chem. Zentrbl. 101, II, 2676 (1930). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 57, 490 (1918). — <sup>4)</sup> Bull. soc. pharm. Bordeaux 3, 168 (1931); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 1272 (1932).

einer wässrigen Lösung von 0,01 g Phenolphthalein und 1 ccm Natronlauge in 100 ccm, einen Tropfen n-Natronlauge und 0,1 n-Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu, ergänzt mit Wasser zu 1 ccm und beendet die Bestimmung wie oben. Die Vergleichslösung muss in derselben Weise behandelt werden.

Müssen häufig quantitative Bestimmungen kleiner Quecksilbermengen, die in metallischem Zustand vorliegen, ausgeführt werden, so lässt sich rasch und einfach in der von Adrien Delauney<sup>1)</sup> empfohlenen Apparatur nach einem von ihm beschriebenen „Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Quecksilberspuren als vergleichbaren Ringen von Quecksilberjodid“ arbeiten. Der Verfasser bestimmt kleine Quecksilbermengen, die auf Metallflächen (z. B. auf Elektroden aus Blattgold oder auf einer Messingspirale) niedergeschlagen sind, durch Sublimation in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, Überführen in  $\text{HgJ}_2$  durch Überleiten von Joddämpfen und Vergleichen der entstehenden Ringe aus  $\text{HgJ}_2$  mit solchen, die unter den gleichen Bedingungen in gleich grossen Röhren durch Sublimation und Jodierung bekannter Quecksilbermengen entstanden sind. Von diesen als Vergleichsmaß hergestellten Ringen enthält jeder  $\frac{1}{7}$  weniger als der vorausgegangene.

Es ist günstig, die Bestimmung in einer vom Verfasser genau beschriebenen Apparatur vorzunehmen. Diese besteht aus einem dreiteiligen Röhrenofen, ähnlich dem Verbrennungsofen für Elementaranalysen. In demselben liegt ein Glasrohr, das an beiden Seiten herausragt. In die Mitte des Rohres bringt man die mit Quecksilber beladene Elektrode.

Arbeitsweise: 1. Man leitet einen kalten Luftstrom durch die Röhre, erhitzt den ersten Teil auf Dunkelrotglut, darauf den zweiten Teil, ohne den ersten erkalten zu lassen. Dabei destilliert das Quecksilber in den dritten Teil über. Nach 4–5 Minuten werden die Brenner ausgelöscht.

2. Nach Erkalten der Röhre erhitzt man den dritten Teil sehr schwach und leitet mit Joddämpfen beladene Luft durch. Ein Teil des Jods schlägt sich auf der erkalteten Metallfläche nieder, was die Reaktion nicht stört, ein anderer Teil bildet mit dem schwach erwärmten Quecksilber  $\text{HgJ}_2$ . Nach 5–6 Minuten vertreibt man das überschüssige Jod durch reine Luft, ohne die Temperatur zu erhöhen. Danach lässt man unter Durchleiten eines schwachen Luftstroms erkalten.

3. Man erhitzt von neuem den dritten Teil, und zwar jetzt auf 130–140°. Dadurch sublimiert das Quecksilberjodid in den äusseren herausragenden Teil der Glasröhre und schlägt sich dort als gleichmässig abnehmender gelber Ring nieder, der eine Länge bis zu 3 cm erreicht. Nach dem Erkalten wird das gelbe Jodid nach einigen Minuten oder Stunden, manchmal auch erst am anderen Tag rot. Bei der Sublimation können geringe Mengen  $\text{HgJ}_2$  mitgerissen werden. Deshalb leitet man den austretenden Luftstrom durch eine Waschflasche mit Kaliumjodidlösung und eine solche mit Alkohol, in welchem etwa mitgerissenes Quecksilberjodid zurückgehalten wird. Mengen von 1–2 mg sind sehr gross für dieses Vergleichsverfahren. Mengen von der Grössenordnung

<sup>1)</sup> Ann. falsific. 25, 409 (1932).

0,1 mg lassen sich sehr genau, solche von 0,01 mg vor einem schwarzen Papier beobachten. Röhren, von denen ein Teil zur Halbcapillare ausgezogen war, erlaubten die Beobachtung von 0,0033 mg Hg.

Weit genauer als die bisher beschriebenen Methoden arbeitet das Verfahren von A. Stock und H. Lux<sup>1)</sup>. Die Verfasser berichten über neuere Erfahrungen bei der quantitativen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen (von der Grössenordnung 1  $\gamma$  und darunter) und liefern zugleich eine Kritik ihrer früheren Arbeitsweisen.

Bei Versuchen<sup>2)</sup>, Quecksilber in metallischer Form in enge Capillaren hineinzuzentrifugieren und so zu messen, konnten bisher nur Mengen von 1  $\gamma$  und mehr ermittelt werden, da sich kleinere Mengen nicht restlos vereinigen liessen. Diese Arbeitsweise wies also nicht die bei der Untersuchung von Harn, tierischen Organen und Laboratoriumsluft erforderliche Genauigkeit auf.

Dagegen konnten weit kleinere Quecksilbermengen quantitativ bestimmt werden nach einem colorimetrischen Verfahren<sup>3)</sup>, das auf der Farbreaktion fusst, die Spuren von Quecksilber mit Diphenylcarbazon ergeben. Stock und Lux<sup>1)</sup> verbesserten diesen Nachweis durch Anwendung von Diphenylcarbazon, den eigentlichen Träger der Reaktion, Benutzung eines Mikrocolorimeters, Colorimetrieren bei gelbem Licht und Zugeben von etwas Harnstoff<sup>4)</sup>. Mit dem später beschriebenen mikrometrischen Verfahren wurde nachgewiesen, dass die colorimetrische Messung mit Sicherheit richtige Werte ergibt, wenn mindestens 0,2  $\gamma$  Hg in  $\frac{1}{2}$  ccm reiner Chloridlösung vorliegen. Unter 0,05  $\gamma$  Hg werden die Messungen bestimmt unzuverlässig. 0,007  $\gamma$  Hg können als Jodid noch qualitativ erkannt werden. Die Messresultate verlieren aber an Genauigkeit, wenn nicht von vornherein Chlorid vorliegt oder wenn grosse Flüssigkeitsmengen verarbeitet werden müssen, da in beiden Fällen umständliche Vorbereitungen erforderlich sind.

So muss Quecksilber aus Chloridlösungen, die man durch Lösen von metallischem Quecksilber in Chlorwasser oder durch Behandeln von quecksilberhaltigem Harn, Stuhl, tierischen Organen usw. mit Chlor erhielt und die ein grösseres Volumen als  $\frac{1}{2}$  ccm besitzen (meist 20—30 ccm), zunächst auf einem Kupferdraht niedergeschlagen, von diesem unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen in ein Glasröhrchen abdestilliert, dort von neuem durch Chlorwasser oder trockenes Chlor zu  $\text{HgCl}_2$  gelöst werden und kann erst als solches bei kleinem Lösungsvolumen colorimetrisch bestimmt werden.

Liegt das Quecksilber in einer sehr grossen Substanzmenge (etwa einer Tagesmenge Harn) vor, so wird es nach Überführung in Chloridlösung zusammen mit 20 mg Cu, das eigens vorher zugefügt wird, durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Der Niederschlag wird in Chlorwasser gelöst, wieder mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und darnach gelöst; nun erst wird das Quecksilber bei Gegenwart

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 200 (1931). — <sup>2)</sup> A. Stock und W. Zimmermann, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 546 (1928). — <sup>3)</sup> A. Stock und E. Pohland, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 791 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 95 (1926); P. Cazeneuve, Compt. rend. **130**, 1478 (1907); vergl. auch diese Ztschrft. **41**, 568 (1902) und P. Ménière, Compt. rend. **146**, 754 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 129 (1909). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 429 (1929).



von etwas Oxalsäure auf einem Kupferdraht niedergeschlagen und wie oben beschrieben, weiterbehandelt.

Bei dieser umständlichen Behandlung treten folgende Fehlerquellen auf:

1. Die Abscheidung des Quecksilbers auf dem Kupferdraht ist nicht vollständig, und zwar wahrscheinlich infolge der Einstellung eines Gleichgewichts; ein Kupferdraht mit 10,0  $\gamma$  elektrolytisch niedergeschlagenem Quecksilber verlor nämlich 2,6  $\gamma$  Hg, als er in 10 *ccm* der immer benutzten oxalathaltigen Flüssigkeit aufgehoben wurde.

2. Beim Abdestillieren des Quecksilbers vom Kupferdraht in das Destillationsröhrchen von 2–3 *ccm* entsteht ein Verlust an Hg, da 1 *ccm* Luft bei Zimmertemperatur 0,02  $\gamma$  Quecksilberdampf aufnimmt.

3. Zu hohe Werte erhält man, wenn Spuren Cu beim Einschieben des Drahtes in das Destillationsröhrchen oder wenn etwa auf dem Draht haftendes Kupferchlorid durch Mitdestillieren zum Quecksilber gelangen; Kupfer gibt mit dem Carbazon Tiefrotfärbung.

Im Anschluss an ein Verfahren von J. Bodnár und E. Szép<sup>1)</sup> arbeiteten nun Stock und Lux eine äusserst genaue und einfache Methode aus. Bodnár und Szép bestimmten 10–0,04  $\gamma$  Hg dadurch quantitativ, dass sie das auf einem Eisendraht niedergeschlagene Quecksilber abdestillierten, das Destillat zu einem infolge seiner Kleinheit kugelförmigen Tropfen vereinigten, dessen Durchmesser unter dem Mikroskop feststellten und so das Gewicht des Tropfens berechneten. Diese Methode hat den grossen Nachteil, dass man nach ihr nicht mehr als 0,1 *ccm* Lösung analysieren kann. Die unterste Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens liegt also bei einer Konzentration von 0,04  $\gamma$  in 0,1 *ccm* Lösung, dies entspräche 4  $\gamma$  in 10 *ccm*.

Stock und Lux fanden nun in der Elektrolyse der Quecksilberlösung mit Kupfer als Kathode, Platin als Anode ein Verfahren, das auch für die Untersuchung grösserer Flüssigkeitsmengen und bei Quecksilbermengen von 0,01  $\gamma$ –1000  $\gamma$  brauchbar ist. Qualitativ können bis 0,002  $\gamma$  Hg festgestellt werden. Zu beachten ist, dass der Elektrolyt stets Salzsäure enthalten muss, wenn die Quecksilberabscheidung quantitativ sein soll. Durch Zusatz von Kupfersalz lässt sich die Elektrolyse beschleunigen. Man muss dabei aber den Nachteil in Kauf nehmen, dass die Oberfläche des Kathodenkupferdrahtes porig wird, was das spätere Waschen und Trocknen erschwert; ausserdem kann dadurch das Quecksilberdestillat an Reinheit verlieren. Die Elektrolyse lässt sich auch glatt durchführen, wenn der Elektrolyt kleinere Mengen Natrium, Ammonium, Eisen, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure oder Spuren Jod enthält. Störend wirken Zink, Blei, Arsen, Blausäure, Platin. Die Verzögerung der Quecksilberabscheidung bei Verwendung einer neuen Platinanode lässt sich durch Zusatz von Kupfersalz aufheben.

Vorschrift für die Bestimmung von Quecksilber bei Abwesenheit von Kupfer. Es wird angenommen, dass das Quecksilber als Chlorid in 10–15 *ccm* Lösung vorliegt, die von der Vorbehandlung her Chlor und kleine Mengen Chlorwasserstoff enthalten kann. Man versetzt

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschrft. 205, 219 (1929).



die Lösung mit etwa 0,3 *ccm* konz. Salzsäure. Muss die Elektrolyse besonders schnell beendet werden, in etwa 2 Stunden statt wie gewöhnlich in mehr als 6 Stunden, oder befürchtet man bei Benutzung eines neuen Platindrahtes als Anode Störungen (s. oben), so gibt man noch 2 Tropfen einer 1%igen Kupfersulfatlösung (entsprechend  $\frac{1}{2}$  *mg* Cu) hinzu. Ohne einen solchen Grund verzichtet man auf den Kupferzusatz, weil er, wie schon ausgeführt wurde, die Analyse in anderer Beziehung erschwert.

Apparatur: 20 *ccm*-Becherglas niedriger Form, Anode: 0,5 *mm* starker, ausgeglühter Platindraht, möglichst schon für Elektrolysen verwendet, Kathode: 15 *cm* langer, 0,5 *mm* starker Kupferdraht aus reinstem Elektrolytkupfer, abgeschmiegelt, ausgeglüht, nochmals abgeschmiegelt und mit reinem Filtrierpapier abgerieben; darnach nur noch mit ausgeglühter Stahl- oder Nickelpinzette, nicht mit den Fingern berührt; unten in waagerechte Windungen ausgehend, oben von 1 *mm* weitem Capillarrohr umgeben, das 1 *cm* in den Elektrolyten eintaucht. Becherglas mit auch an den Elektroden dicht anschliessendem Filter (quecksilberfrei!) bedeckt. Es ist wichtig, dass der Elektrolyt vor Staub bewahrt bleibt und dass er auch von der fast immer quecksilberhaltigen Luft des Laboratoriums möglichst abgeschlossen wird. Infolge seines Chlorgehaltes nimmt er leicht Quecksilber aus der Luft auf.

Elektrolyse mit 4 V Spannung; Stromstärke 20–80 *mAmp*. Dauer mindestens 6 Stunden (oder über Nacht), bei Kupfersulfatzusatz 2–3 Stunden; bei grösserem Flüssigkeitsvolumen als 10 *ccm* entsprechend länger. An der Kathode soll eine dauernde Wasserstoffentwicklung erfolgen.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Kupferdraht aus der Capillare nach unten herausgeschoben, 2 (5)<sup>1)</sup> Minuten vorsichtig in destilliertem Wasser gespült, durch Auflegen auf eine saubere Glasplatte vom anhaftenden Wasser befreit, nach Abschneiden des Stückes, das in der Capillare steckte, so umgeknickt, dass er ein schmales, etwa 3 *cm* langes Bündel bildet, und in einem Petrischälchen über Chlorcalcium mindestens 5 (15) Minuten getrocknet. Das Chlorcalcium darf nicht, wie es gelegentlich vorkommt, nach organischen Verunreinigungen riechen, sonst können später beim Destillieren des Quecksilbers Schwierigkeiten auftreten. Auch bei allen diesen Operationen darf der Kupferdraht nicht mit den Händen berührt werden.

Es folgt das Abdestillieren des Quecksilbers im besonders hergerichteten Glasrohr. Ausgesuchtes Rohr (gewöhnliches, nicht zu leicht schmelzbares, aber nicht „schwer schmelzbares“ Glas) mit möglichst glatter Innenfläche, 2 *mm* Weite, 3,5 *mm* Aussendurchmesser, wird in 20 *cm* langen Stücken durch Durchziehen feuchter Bäuschchen Watte innen gereinigt, 10 Minuten in Natriumdichromatschwefelsäure erhitzt (eine grössere Zahl Rohre gleichzeitig im weiten Reagenzglas), in heissem Wasser gründlich gespült, 2 Stunden mit heisser verdünnter Natronlauge, darauf einige Stunden mit strömendem Wasserdampf (wieder mehrere Rohre in weiterem Rohr) behandelt und vor Staub geschützt aufbewahrt. Vor der Benutzung spritzt man durch das Rohr noch einmal destilliertes

<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Angaben gelten für den Fall, dass  $\text{CuSO}_4$  zugesetzt worden ist.

Wasser hindurch und trocknet es unter Durchleiten eines mit Chlorkalcium getrockneten Luftstromes. Es liegt dabei auf einem auch weiterhin dienenden einfachen Gestell aus Eisen oder Nickel (vgl. Abb. 30). Rechts ist es mittels eines kurzen Stückes sauberen Gummischlauches mit dem Chlorkalciumrohr verbunden. Man erhitzt es, von rechts nach links fortschreitend, bis fast zum Erweichen des Glases (Gummischlauch nicht erwärmen!). Nach dem Erkalten schneidet man rechts 2 cm ab, wobei man dafür Sorge trägt, dass keine Gummiteile oder Glassplitter in das Innere gelangen, und zieht es 11 cm vom linken Ende entfernt zu einer nicht zu dünnwandigen Capillare von 4–5 cm Länge und 0,3–1 mm (bei über 100  $\gamma$  Hg) Weite aus. Das rechte Ende biegt man nach unten um.

Dann wird der quecksilberhaltige Kupferdraht bei waagrecht gehaltenem Rohr mit einem ausgeglühten Eisen- oder Nickeldraht von links bis nahe an die Verengung eingeschoben. Man schliesst das Rohr am linken Ende, indem man es mit kleiner Stichflamme 2 cm vom Kupferdraht entfernt auszieht, ohne dabei den Draht zu erwärmen. Schliesslich lässt man den Draht bis zum geschlossenen Ende des Rohres gleiten, legt das Rohr auf das Gestell und kühlt die rechte Hälfte der Capillare mittels eines Streifens Filtrierpapier und fliessenden Wassers.

Zum Abdestillieren des Quecksilbers wird das Rohrstück mit dem Kupferdraht allmählich, zuletzt einige Minuten bis fast zum Zusammenfallen des Glases erhitzt, wobei auch die übrigen Rohrteile bis dicht an die gekühlte Stelle so weit erwärmt werden, dass sich kein Quecksilber niederschlagen kann. Schliesslich steigert man die Temperatur so hoch, dass der Draht, von links beginnend, in das Glas blasenfrei eingeschmolzen wird und das Rohr bis zur Capillare zusammenfällt. Nachdem damit Destillation und Kondensation beendet sind, zieht man die Capillare 1½ cm vom Filtrierpapier entfernt ab und prüft sofort die Stelle, wo die Kühlung begann, mit bewaffnetem Auge. Ausser metallisch glänzenden Quecksilbertropfchen und einem kleinen farblosen Wasserkondensat darf nichts zu sehen sein.

Man kürzt jetzt das umgebogene offene Rohrstück auf etwa 1 cm, lässt mit Hilfe einer Capillarpipette einen Tropfen rückstand- und staubfreien Alkohols in den langen Rohrschenkel fliessen und zentrifugiert in einer Handzentrifuge (Abb. bei Bodnár und Szép, S. 225) kurze Zeit mit hoher Geschwindigkeit. Der Alkohol fliesst in die Capillare; das Quecksilber fliesst in die Spitze fast immer zu einem Kügelchen zusammen. Nachdem man das Kügelchen in die Mitte der Capillare hat rollen lassen, schneidet man deren Ende ab, richtet sie mit der Öffnung nach unten, sodass der Quecksilbertropfen nach unten rollt, und tupft mit der Mündung leicht auf ein ebenes Objektträgerglas auf, wobei der Tropfen

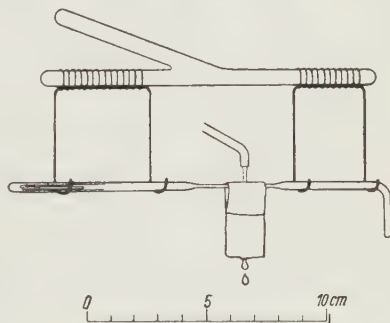


Abb. 30.

auf dieses übergeht. Nach Verdunsten des Alkohols erfolgt die Messung des Tröpfchens oder der Tröpfchen unter einem Mikroskop.

Die Flüchtigkeit des Quecksilbers verursacht kleine Verluste (etwa 0,02  $\gamma$ ) beim Kondensieren. Bei Quecksilbermengen über 0,2  $\gamma$  fallen sie wenig ins Gewicht. Bei kleineren Mengen vermeidet man sie durch Tiefkühlung der Capillare des Destillationsrohres. An die Stelle des Filtrierpapieres und Kühlwassers tritt ein Streifen Kupfer- oder Aluminiumblech, dessen Ende in flüssige Luft oder in Kohlendioxyd-Acetonbrei taucht. Die Capillare ist dabei nicht enger als 1 mm zu machen, damit sie sich nicht mit Eis verstopft.

Bestimmung des Quecksilbers in grösseren Mengen Lösung unter Kupfersulfatzusatz nach Fällern mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Liegt eine Lösung grossen Volumens vor, so wird das Quecksilber nach Zugabe von  $\text{CuSO}_4$  (entsprechend 20 mg Cu) mit  $\text{H}_2\text{S}$  als Sulfid zusammen mit Kupfersulfid gefällt; die Sulfide werden mit Chlor in Chloride verwandelt. Bei der nun folgenden Elektrolyse kommt es darauf an, dass das mit dem Quecksilber elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer die günstigste Form besitzt. Gegenüber der obigen Vorschrift für die einfache Elektrolyse erwiesen sich die folgenden Abänderungen als zweckmäßig. Die Lösung (wiederum etwa 15 ccm) wird mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt. Man biegt auch die Platinanode unten waagrecht V-förmig, damit sie der Kathode (10 cm freie Länge) gleichmäßig gegenübersteht. Die Elektroden müssen schon unter Spannung stehen, wenn sie mit dem Elektrolyten in Berührung kommen. Klemmenspannung  $1,48 \pm 0,02$  V; Stromstärke etwa 4 mAmp. Dauer der Elektrolyse 36–48 Stunden; diese kann beendet werden, wenn die Stromstärke auf 0,5 mAmp. gesunken ist und eine Probe der Lösung mit Ammoniak nur noch erkennbare Blaufärbung gibt.

Das Auswaschen des Kupferdrahtes geschieht in bekannter Weise im Elektrolysegefäss unter Strom, indem der Elektrolyt vorsichtig durch reines Wasser ersetzt wird. Dauer mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde. Der Draht wird nach Entfernen des anhaftenden Wassers gerade gestreckt, durch einmaliges Umbiegen auf 5 cm Länge gebracht und mindestens 1 Stunde über Calciumchlorid getrocknet. Darauf wird der Kupferdraht wie oben beschrieben der Destillation unterworfen. Das Destillationsrohr muss vorher eine besondere Behandlung mit Natronlauge erfahren.

Das Verfahren hat zu mancher neuen Erkenntnis verholfen. Es hat sich gezeigt, dass Spuren Quecksilber überaus weit verbreitet sind. Die Verfasser fanden z. B. in je 100 ccm im Eisessig 65  $\gamma$ , in konz. Schwefelsäure 9  $\gamma$  und 12  $\gamma$ , in roher Salzsäure 40  $\gamma$ , in gewöhnlicher Salzsäure 1–1½  $\gamma$ , in 1 cbm Wasserstoff aus einer Bombe 4  $\gamma$ , aus einer anderen 0,2  $\gamma$ , in Bombenchlor einmal 50  $\gamma$ , ein andermal 10  $\gamma$ ; in 1 cbm Luft: in dem Raum, in dem die beschriebenen Untersuchungen ausgeführt wurden, 0,2  $\gamma$ , in verschiedenen anderen Laboratoriumsräumen 0,5–20  $\gamma$ , im Apparate- und Glaslager 40  $\gamma$ , im Raum des phys.-chem. Praktikums bis zu 200  $\gamma$  Hg. Quecksilber liess sich nicht nachweisen in  $\text{CuSO}_4$ , in  $\text{KClO}_3$ , in dest. und in Leitungswasser. Dagegen nimmt reines Wasser, besonders aber Chlorwasser aus stärker quecksilberhaltiger Luft merklich Quecksilber auf.

Elisabeth Kommerell.

# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS     R. FRESENIUS  
L. FRESENIUS

DREIUNDNEUNZIGSTER BAND

NAMEN- UND SACHVERZEICHNIS



MÜNCHEN  
VERLAG VON J. F. BERGMANN  
1933

Z. anal.  
Chem.



Die Zeitschrift für analytische Chemie  
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,  
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der  
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

# Namenverzeichnis.

- Abrahams, H. J. und Müller, J. H. Quantitative Trennung von Germanium und Arsen 156.
- Adkins, E. L. Untersuchung von Erzen, die Zink in unlöslicher Verbindung enthalten 465.
- Almquist, H. J., Lorenz, F. W. und Burmester, B. R. Bestimmung der Gesamttrockenmasse und der Dichte des Eiweißes 50.
- Ambard, L. und Schmid, F. Fehlerquellen des Hypobromitverfahrens bei der Harnstoffbestimmung und Vorteile eines Mikroureometers 71.
- Amthor, C. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in frischen Traubenmosten 85, 99.
- Angeletti, A. Trennung des Titans von Uran 213.
- Arend, J. und Schnellenbach, H. Bestimmung des Titans in legierten Stählen 210.
- Ascher, E. siehe Ruff, O.
- Ato, S. Bestimmung und Trennung des Galliums von anderen Metallen 110, 115, 125. — Trennung des Galliums von Zink, Cadmium, Blei, Mangan, Nickel und Kobalt, Calcium, Strontium und Barium, Magnesium sowie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym 125.
- Audigé, A. Verwendung von Aluminium für Treibstoffbehälter 63.
- Aufrecht, A. Bestimmung der Leitfähigkeit von Cer-, Praseodym- und Neodymverbindungen 148.
- Autenrieth, W. Jodoformreaktion 336.
- Autié, G. Titrimetrische Bestimmung des Cers 145.
- Baader. Verwendung von Kälbchen zur Titration dunkelgefärbter Flüssigkeiten 362.
- Bailly, O. Bestimmung des Arsens neben Quecksilber, Kupfer und Eisen 472.
- Balachowski, S. und Bruns, B. Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks im biologischen Material 73.
- Ball, R. W. und Yntema, L. F. Elektrochemische Trennung des Ytterbiums von Yttrium, Erbium und Thulium 149.
- Balls, K. siehe Waldschmidt-Leitz, E.
- Bames, E. siehe Bömer, A., Juckennack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.
- Baragiola, W. I. und Godet, Ch. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in entkeimten Traubensäften 85, 99.
- Barber, H. H. und Kolthoff, J. M. Einfluß von Strontium und Kalium auf die Bestimmung des Natriums 101.
- Barbieri, G. A. Titrimetrische Bestimmung des Cers 145.
- Barceló, J. Volumetrische Bestimmung des Mercuri-Ions 473.
- Barta, L. siehe Nagy, L.
- Barta, L. und Toole, E. Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch 192.
- Bartels, W. Bestimmung der Citronensäure im Wein 2, 3, 10, 16.
- Barth, M. Zunahme des Fructosegehaltes bei der Reifung der Trauben 85, 99.
- Bassett, H. Herstellung wässriger Jodlösungen 342.
- Batley, A. Oxydation von Acetaldehyd und Alkohol zu Essigsäure durch Jod bei der Jodoformreaktion 342.
- Batuecas, T. Bestimmung des Normal-Litergewichts von Stickoxydul 359.
- Baubigny, H. Bestimmung des Thalliums als Chromat 135.
- Baxter, G. P. und Behrens, E. E. Bestimmung des Atomgewichts von Lanthan 359.

- Baxter, G. P., Curie, P. Frau, Hönigschmid, O., Lebeau, P. und Meyer, R. J. Bericht der Internationalen Atomgewichts-kommission für die Jahre 1931 und 1932, 358.
- Baxter, G. P. und Greene, C. H. Bestimmung des Atomgewichts von Stickstoff 360.
- Beans, H. T. und Mossman, Dorothea R. Gravimetrische Bestimmung des Titans 204.
- Beckurts, H. Curcumatinktur, Umschlagsintervall 286.
- Behrens, E. E. siehe Baxter, G. P.
- Behrens, H. und Kley, P. D. C. Erkennung von Caesium, Rubidium und Kalium nebeneinander mit Platinchlorwasserstoffsäure 110. — Empfindlichkeit der mikrochemischen Silberchromatreaktion auf Chrom 268, 270.
- Beissenhitz. Reaktion auf Anilin 440.
- Benedict, J. siehe Zirm, K. L.
- Benni, B., Scherstén, B. und Oestberg, O. Bestimmung der Citronensäure 1.
- Berg, P. siehe Kickton, A.
- Berg, P. und Schulze, G. Bestimmung der Milchsäure 83, 98.
- Berg, R. und Wurm, O. Bestimmung des Wismuts 434.
- Berl, E. siehe Berl-Lunge. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 53.
- Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Auflage, 4. Band 53.
- Berthelot, M. Empfindlichkeit der Jodoformreaktion 338.
- Beutel, E. Grundriß der Warenkunde 53. — Einführung in die Technologie 54.
- Beyne, E. Titrimetrische Bestimmung des Zinks 463. — Bestimmung des Zinks in eisenhaltigen Produkten 463.
- Biltz, H. und Biltz, W. Fällung von Zinksulfid aus nickel- oder eisenhaltiger Lösung 425.
- Biltz, W. siehe Biltz, H.
- Biltz, W. und Pieper, H. Titrimetrische Bestimmung des Cers 145.
- Bishop, F. siehe Mummery, W. R.
- Le Blanc, M. und Eberius, E. Bemerkungen zu dem Artikel von A. P. Kreschkow und W. K. Iljuchin: Eine gasvolumetrische quantitative Bestimmungsmethode für Bleidioxid 447.
- Bleyer, B. und Schwaibold, J. Bestimmung der Citronensäure 1, 2, 3.
- Bliss, H. H. siehe Smith, G. F.
- Block, Natalie siehe Böttger, W.
- Blumer, M., Engelder, C. J. und Silverman, A. Ermittlung der Kapazität von Trockenmitteln, die in Gasmasken verwendet werden sollen 318.
- Bode, H. und Ludwig, H. Experimentelle Einführung in das Wesen organisch-chemischer Reaktionen, insbesondere für Lehramtskandidaten 42.
- Boden, E. G. und Maag, O. L. Schmiermittelprüfung 309.
- Bodländer, E. siehe Meyer, R. J.
- Bodnár, J. und Szép, E. Bestimmung des Quecksilbers 477.
- Böe, J. siehe Lunde, G.
- Böhm, Maria siehe Galle, E.
- Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie. Erster Band. Allgemeine Bestandteile der Lebensmittel. Ernährung und allgemeine Lebensmittelgesetzgebung 48.
- Böttger, W. Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Erster Teil: Spektroskopische und radio-metrische Analyse 195. — Verdampfung von Quecksilber durch Trocknen der Elektrode an der Luft 408. — Siehe auch Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Böttger, W., Block, Natalie und Michoff, M. Über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode 401.
- von Bogdandy, St. und Polanyi, M. Schnellanalyse von Messing 467.
- Bordeianu, C. V. Nachweis und Bestimmung von Zinkoxyd neben Zinksulfid 463.
- Bosworth, R. S. siehe van Name, R. G.
- Bouwman, J. H. A. und Reith, J. F. Über die Jodbestimmung in Seefischen und Fischmehl 102.
- Boy, C. Bestimmung des Zinks nach Schaffner mit mehrfacher Eisenfällung 463.

- Bradley, H. F. Bestimmung von Blei und Cadmium in hochwertigem Rohzink 469. — Colorimetrische Bestimmung von Eisen in hochwertigem Rohzink 469.
- Bräunlich, F. siehe Werner, A.
- Braunsdorf, K. Untersuchung von Wabenhonig 51.
- Bray, U. B. und Kirschman, H. D. Potentiometrische Bestimmung des Indiums 133.
- Breisch, K. siehe Chalupny, K.
- Bridges, R. W. siehe Churchill, H. V.
- Bridgman, J. A. siehe Dennis, L. M.
- Brinton, P. H. M. P. siehe Sarver, L. A.
- Brinton, P. H. M. P. und James, C. Untersuchung der Hydrolysegeschwindigkeit der Carbonate seltener Erden 150.
- Brintzinger, H. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Briscoe, H. V. A., Kikuchi, S. und Peel, J. B. Bestimmung des Atomgewichts des Thalliums 361.
- Brodsky, A. E. und Scherschewer, J. M. Bestimmung des Brechungsindex verdünnter Lösungen 450.
- Brotzu, G. Nachweis beginnender Zersetzung des Fleisches 52.
- Browning, Ph. E. siehe Porter, L. E.
- Browning, Ph. E. und Porter, L. E. Trennung des Galliums von Indium 119.
- Browning, Ph. E. und Scott, S. E. Trennung des Germaniums von Arsen 156.
- v. Bruchhausen, F. und Rosenmund, K. W. Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Erster anorganischer Teil. 7. Auflage 235.
- Brünger, K. siehe Geilmann, W.
- Bruhns, G. Darstellung der Untersuchungsergebnisse von Stoffgemischen 229.
- Brukl, A. Trennung des Galliums von Titan, Zirkon und Thorium 121. — Siehe auch Moser, L.
- Brumbaugh, W. V. Bestimmung von Zink in Flußspat 465.
- Brunck, O. Bestimmung des Indiums als Sulfid 129.
- Bruns, B. siehe Balachowski, S.
- Buchanan, G. H. Anreicherung von Germanium durch Destillation 154.
- Büchi, P. F. Zunahme der durch Induktion oxydierten Ameisensäuremenge mit zunehmender Wasserstoff-Ionenkonzentration und Abnahme derselben durch Anwesenheit von Mangansulfat 381.
- Bunge, F. C. Hilfsvorrichtung für die Titration dunkelgefärbter Flüssigkeiten 362.
- Burgess, J. P. siehe Sacks, J.
- Burmester, B. R. siehe Almquist, H. J.
- Busvold, N. Analyse von Mennige und Bleisuperoxyd 400.
- de Carvalho, H. Feststellung des Urans in portugiesischen Mineralquellen 399.
- Casolari, A. Reaktion zwischen Thiosulfat und Jodaten in saurem Medium 344.
- Cattelain, E. Quantitative Bestimmung des Quecksilbers in Quecksilbercyanid 470, 471.
- Cauer, H. Das Jod der Luft, sein chemisches Verhalten und seine bioklimatische Bedeutung 197.
- Cavanagh, B. Theoretische Erörterungen über den Verlauf der Kurve bei potentiometrischen Titrationen 453.
- Cawood, W. siehe Patterson, H. S.; Whytlaw-Gray, R.
- Chalupny, K. und Breisch, K. Trennung des Cadmiums von Zink durch Fällung als Sulfid in cyanalkalischer Lösung 463.
- Chapman, R. P. siehe Walden, G. H.
- Chaudron, G. siehe Herzog, E.
- Chaussain, M. siehe Cournot, J.
- Churchill, H. V., Bridges, R. W. und Lee, M. F. Bestimmung kleiner Berylliummengen neben großen Mengen von Aluminium 293.
- Ciochina, J. Bestimmung von Titan in Ferrotitan 207.
- Cissarz, A., Schneiderhöhn, H. und Zintl, E. Bestimmung des Berylliumgehalts in Koeflacher Pegmatiten 291.
- Clifford, P. A. Bestimmung der Citronensäure 2.
- Closs, K. siehe Lunde, G.
- Cocking, T. T. Bestimmung von Cineol in Eucalyptusöl 237.



- Cohn, B. E. Bestimmung des Eisengehalts in Überzügen von verzinktem Eisenblech 62.
- Cole, S. W. Quantitative Bestimmung des Harnstoffs 70.
- Colombier, L. Anwendbarkeit des Woodschen Lichts 36.
- Cooper, D. Le B. und Maass, O. Bestimmung der Dichte von Kohlendioxyd 360.
- Corbin, P. siehe Smith, R. D.
- Cornec, E. und Krombach, H. Physikalische Methode zur Bestimmung des Chlorkaliumgehalts in Sylviniten 35.
- Coufalik, F. Druckfestigkeit von Koks 55.
- Cournot, J. und Chaussain, M. Bestimmung des Gewichtsverlustes bei Korrosionsversuchen 58.
- McCrone, R. M. siehe Schorn, E. J.
- Mc Crumb, F. R. Universalindikator zur Bestimmung des  $p_H$ -Wertes 273.
- Cuny, L. und Robert, J. Verbesserung und Vereinfachung der Harnstoffbestimmung im tierischen Material 68.
- Curie, P. Frau siehe Baxter, G. P.
- Czernotzky, A. Thalliumbestimmung in Flugstaub und anderen Materialien 348.
- Damiens, A. Herstellung eines kieselsäurefreien Porzellans 373.
- Datta-Ray, B. K. siehe Sarkar, P. B.
- Davis, C. W. Untersuchung der Uranerze von Katanga, South, Dakotah und Utah 388.
- Day, J. E. siehe Ferguson, R. H.
- Dede, L. Fällung des Zinksulfids aus Lösungen mit einem höheren Gehalt an Natriumchlorid 462. — Bestimmung des Zinks als Zinkpyrophosphat in Gegenwart von viel Natriumchlorid 462.
- Delauney, A. Quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in metallischem Zustand 475.
- Delauney, E. Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe der photographischen Absorptionsspektralanalyse 148.
- Denecke, W. Apparat zur Prüfung von Baustoffen auf Korrosions- und Erosionsbeständigkeit 62.
- Dennis, L. M. siehe Johnson, E. B.
- Dennis, L. M. und Bridgman, J. A. Trennung des Gallium(3)-chlorids von Eisen(3)-chlorid und Aluminiumchlorid 115. — Trennung des Galliums von Zink 125. — Bestimmung des Indiums als Oxyd 133.
- Dennis, L. M. und Geer, W. C. Trennung des Indiums von Eisen 132. — Elektrolytische Bestimmung von Indium 133.
- Dennis, L. M. und Papish, J. Anreicherung des Germaniums durch Destillation 154.
- Dick, J. Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Arsens als  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6 H_2O$  429.
- Diehl, H. siehe Eisenlohr, H.
- Ditt, M. siehe Funk, H.
- Dittler, R., Joos, G., Korschelt, E., Linck, G., Oltmanns, F. und Schaum, K. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 2. Auflage, 2. Band 198.
- Dittler, E. und Kirnbauer, F. Untersuchung des Beryllvorkommens von Teregoва in Rumänien 296.
- Dixon, B. E. Bestimmung von kleinen Berylliumgehalten in Gesteinen 296.
- Drehschmidt, H. Apparatur zur selbsttätigen Nullpunktseinstellung von Gasmeßbüretten 201.
- Drucker, G. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Dubský, J. V. und Langer, A. Unterscheidung der drei Dissoziationsstufen der Phosphorsäure 272.
- Dubský, J. V. und Trtílek, J. Verwendung der Mercurimetrie für die Silberbestimmung 345. — Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikatoren für mercurimetrische Titrationen 345. — Mercurimetrische Bestimmungen des Jods 346.
- Duffek, V. Korrosionskurzprüfungen unter Messung des Potentials 58.
- Duval, Cl. Manipulations de Chimie 43.
- Dyer, J. W. W. und Watson, A. R. Untersuchungen über die Bestimmung von Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk mit 1–3% Schwefelgehalt (Ballonstoffgummi) 320.

- Eberius, E. siehe Le Blanc, M.  
 Ehlers, C. Untersuchung von Automobil-Schmierölen 308.  
 Ehrenberg, R. siehe Böttger, W. Physikalische Methoden der analytischen Chemie 195.  
 Ehrig, Hildegard. Auflösen von elektrolytisch abgeschiedenen Metallen bei Anwesenheit von Ammoniak 415.  
 Ehrlich, J. siehe Moser, L.  
 Eisenlohr, H. und Diehl, H. Nachprüfung der Standard-Griesprobe der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft 227.  
 Ekkert, L. Reaktionen einiger Guajakolpräparate 236.  
 Ellis, O. C. de Champfleury und Robinson, H. Bestimmung der Flammgeschwindigkeit auf photographischem Weg 372.  
 Emery, W. O. Bestimmung von Aspirin 31.  
 Emich, F. Jodoformreaktion 336, 338. — Siehe auch Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.  
 Endres, G. Bestimmung der Basizität der seltenen Erden 150.  
 Engelder, C. J. siehe Blumer, M.  
 Erbacher, O. siehe Willstätter, R.  
 Eucken, A. und Jakob, M. Der Chemie-Ingenieur. Band II. Physikalische Kontrolle und Regulierung des Betriebs, 4. Teil 195.  
 Eury, J. Quantitative Bestimmung des Quecksilbers nach der Cyanidmethode 470.  
 Eversole, W. G. und Mc Lachlan, R. W. Empfindlichkeit der photometrischen Bestimmung des Auftretens von Trübungen mit dem Tyndallometer und dem Pulfrich-Stufenphotometer 37.  
 Ewing, D. T. und Wilson, Mabel. Elektrometrische Titration des Urans mit Cerisulfat 382.  
 Fairn, M. W. siehe Field, R. H.  
 Fajans, K. Abspaltung von Kohlendioxyd an Ketoverbindungen 8. — Bildung schwerlöslicher Verbindungen 435.  
 Fedorowa, Alexandra M. siehe Kanewskaja, Sophia J.  
 Feigl, F. Tüpfelreaktionen auf Quecksilber 346. — Bedeutung der Komplexbildung für die Maskierung einzelner Elemente 433.  
 Feigl, F. und Hahn, Fr. L. Die Grenzkonzentration in der Mikrochemie 372.  
 von Fellenberg, Th. Bestimmung des Jodgehalts von Fischen 102. — Nachweis der Solubilisierung und Bestimmung des Solubilisierungsgrades von Kakao 223.  
 von Fellenberg, Th. und Ruff, J. Polarimetrische Rohrzuckerbestimmung in Schokolade 224.  
 Fenimore, E. P. und Wagner, E. C. Genauigkeit der quantitativen Quecksilberbestimmung bei direkter Fällung als Sulfid aus saurer Lösung 473.  
 Ferguson, R. H., Lerch, W. und Day, J. E. Zersetzung von Permanganat in alkalischer Lösung 365.  
 Fermazin, W. Analytische Methoden zur Untersuchung von Acetylcellulose 46.  
 Fiandaca, S. siehe Serio, F.  
 Field, J. Untersuchungen über die Jodstärkereaktion 455.  
 Field, R. H., Fairn, M. W. und Macoun, J. M. Bestimmung der Refraktionsindizes wässriger Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol 449.  
 Fiévet, A. Bestimmung des Zinks und Bleis in den australischen Konzentraten 466.  
 Fincke, H. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.  
 Fischer, Hellmut und Leopoldi, Grete. Trennung des Berylliums von Aluminium und Eisen 291, 295. — Bestimmung des Berylliums in aluminiumfreiem Stahl 306.  
 Fischer, K. Vakuumdestillationen 457.  
 Foerster. Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Arsen in einer Lösung, die alle drei Elemente neben Eisensalzen enthält 471.  
 Formánek, J. Spektralanalytischer Nachweis des Germaniums 152.  
 Fosler, C. A. Bestimmung des Mineralölgehalts in Schmierfetten 307.  
 Freed, S. Trennung der seltenen Erden auf Grund der verschiedenen Ionenradien 144.  
 Fresenius, L. und Frommes, M. Zur Bestimmung des Berylliums 275.

- Freudenberg, K. Stereochemie. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, Grundlagen und Probleme. 7. u. 8. Lieferung 196.
- Friedrich, A. Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse 43.
- Frommes, M. Aufschluß von Berylliumoxyd 290. — Siehe auch Fresenius, L.
- Fuchs, N. Technisch-chemische Anwendungen der Taumethode 231.
- Fujita, A. und Kasahara, S. Jodometrische und manometrische Bestimmung des Ammoniaks, bezw. des Gesamtstickstoffs mittels Hypobromits 73.
- Funk, H. und Ditt, M. Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure. II. Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Kobalts, Nickels und Kupfers 241.
- Furman, N. H. und Schoonover, I. C. Titration des Urans mit Cerisulfat 385.
- Furman, N. H. und Wallace, jr., J. H. Verwendung von Cerisulfat in der volumetrischen Analyse zum Einstellen von Thiosulfatlösungen 367.
- Galle, E. und Böhm, Maria. Bestimmung der Jodzahl für handelsübliche Schmieröle 307.
- Gautier, A. Verwendung des Helianthins als unveränderlichen färbenden Bestandteil der Vergleichslösungen für die colorimetrische Bestimmung des Titans 222.
- Geer, W. C. siehe Dennis, L. M.
- Geffcken, W. Bestimmung des Brechungsindex von Lösungen nach dem Interferometerprinzip 451.
- Geilmann, W. und Brüngrer, K. Nachweis von Germanium 152.
- Gendre, J. L. Bedeutung der Art der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung 35.
- Ghosh, J. C. Bestimmung kleiner Mengen von Titan neben Eisen und allen anderen Metallen mit Ausnahme von Zirkon 204.
- Ginsberg, H. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Titansäure mit Wasserstoffsuperoxyd 221. — Maßanalytische Bestimmung für Gemische von freier Flußsäure und Schwefelsäure 363.
- Gittel, W. Stickstoffbestimmung im Kalkstickstoff bei Gegenwart von Nitrat 331.
- Gleditsch, Ellen. Untersuchung von Uranerzen 388.
- Gluschakoff, A. J. siehe Malja-roff, K. L.
- Gmelin, P. siehe Euken, A. und Jakob, M. Der Chemie-Ingenieur 195.
- Godet, Ch. siehe Baragiola, W. I.
- Goin, A. siehe Tarlet, R.
- Goldschmidt, V. M. Ionenradius von Wismut 435.
- Gollnow, G. Methoden und Apparate zur Korrosionsprüfung von Metallen 58.
- Golse, J. und Jean. Nachweis und nephelometrische Bestimmung sehr kleiner Mengen Quecksilber 474.
- Gräven, H. Bestimmung der radioaktiven Bestandteile von Mineralien und Gesteinen 398.
- Gravestein, H. Spezifisches Reagens auf Caesium 109.
- Green, J. Verwendung von direktem Dampf zum Abtreiben des Ammoniaks bei Kjeldahl-Stickstoffbestimmungen 34.
- Greene, C. H. siehe Baxter, G. P.
- Grigorjeff, P. und Nastaskina, E. Bestimmung des Nitrastickstoffs 105.
- Grönvall, H. Bestimmung der Citronensäure 1.
- Gronover, A. und Wohnlich, E. Bleiabgabe irdener Geschirre 51.
- Grünhut, L. Begutachtung der Dessertweine 84, 99.
- Grünzweig, M. siehe Wöhler, L.
- Günther, A. Herstellung von Süßweinen 84, 99.
- Guthrie, J. D. Bestimmung der Aktivität von Peroxydase 234.
- Guzelj, L. Bestimmung des Bleis in barithaltigen Bleierzen 400.
- Haase, L. W. Korrosionskurzprüfung 59.
- Hackl, O. Neutralisation bei der Fällung des Zinksulfids aus schwach schwefelsaurer Lösung 462.
- Härdtl, H. Ein drehbarer Bürettenhalter aus Holz als Titriergestell 332.

- Hagen, L. L. Bestimmung von Zink in Kiesen 465.
- Hahn, Fr. L. siehe Feigl, F.
- Hahn, O. Ergebnisse der Isotopenforschung 362.
- v. Halban, H. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Hamm, W. Palmellawein 89, 99.
- Hammer, E. siehe Luszczak, A.
- Hammett, L. P. siehe Walden, G. H.
- Hardy, W. B. Analyse von handelsüblichem Schmieröl nach physikalischen Methoden 309.
- Harral, J. C. Bestimmung des Aminostickstoffs 36.
- Hatt, E. C. Bestimmung von vierwertigem Uran 380.
- Hausner, J. Bestimmung des Reduktionswertes von Färbeküpen 319.
- Hayes, S. siehe Lockwood, H. C.
- Hecht, Fr. siehe Körner, E.
- von der Heide, C. Bildung der Bernsteinsäure aus Glutaminsäure bei der Gärung 83, 84, 98. — Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Wein 85, 99. — Essigsäurebildung bei Traubenmosten 87, 98.
- Heilmeyer, L. Medizinische Spektrophotometrie. Ausgewählte Methoden und neuere Untersuchungsergebnisse an Körperfarbstoffen und Körperflüssigkeiten 197.
- Heller, K. und Wagner, C. L. Analyse von Kaliumchlorid pflanzlichen Ursprungs 361.
- Henriques, V. und Klausen, U. Bestimmung des Serumalbumins und Serunglobulins 64.
- Herbert, K. Vakuumdampfheizung für das Eindampfen und Trocknen von wärmeempfindlichen Substanzen 372.
- Herzog, E. und Chaudron, G. Unterschiedliches Verhalten verschiedener Metalle gegenüber korrosiven Angriffen 60.
- Herzog, W. Bildung einer Komplexverbindung des Benzidins mit Quecksilberchlorid 473.
- Hesselink, W. F. Herstellung von Süßweinen 84, 99. — Herstellung von Geropiga tinta 90, 99.
- Hickman, K. und Weyerts, W. Vakuumdestillation schwerflüchtiger hochsiedender Stoffe 459.
- Hillebrand, W. F. Auswaschen von Aluminiumhydroxyd mit einer Ammoniumchloridlösung 278. — Löslichkeit von Titanhydroxyd in alkalischer Lösung 297. — Untersuchungen von Uranerzen 387.
- Hillebrand, W. F. und Lundell, G. E. F. Trennung des Berylliums von Aluminium und Eisen 291.
- Hills, F. G. Adsorptionsindikatoren zum Nachweis von Beryllium 286. — Trennung des Berylliums von Aluminium und Eisen 291. — Bestimmung des Berylliums mit Oxyschinolin 293, 306.
- Hirsch, P. siehe Tillmans, J.
- Hoag, L. E. siehe Papish, J.
- Hölzl, F. Anleitung zur Maßanalyse 202.
- Hönigschmid, O. Bestimmung der Löslichkeit des Silberchlorids in Wasser 361. — Quantitative Synthese des Silberselenids 362. — Siehe auch Baxter, G. P.
- Hönigschmid, O. und Horovitz, St. Bestimmung des Atomgewichts des Uranbleis 388.
- Hönigschmid, O. und Striebel, H. Bestimmung des Atomgewichts von Jod 359.
- Holleman, A. F. Trennung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitrophenol 455.
- Holthöfer, H. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.
- Holthöfer, H. und Juckenack, A. Lebensmittelgesetz. 2. Auflage. I. Band 49.
- Hoover, Ch. R. siehe Richards, Th. W.
- Hopkins, B. S. siehe Selwood, P. W.
- Horiuti, J. Organische Lösungsmittel für Sauerstoff und Stickstoff 45.
- Horovitz, St. siehe Hönigschmid, O.
- Hueber, H. Bestimmung von Titan und Eisen in Gesteinen 222.
- Hunter, W. H. und Kvalnes, D. E. Optische Methode zum Studium reversibler organischer Oxydations-Reduktionssysteme 282.
- Huyse, A. C. Atlas zum Gebrauch bei der mikrochemischen Analyse. 2. Auflage 203.



- Iljuchin, W. K. siehe Kreschkow, A. P.
- Illarionow, W. W. siehe Rewwa, F. K.
- Internationale Atomgewichts-Kommission. Berichte über die Jahre 1931 und 1932, 358.
- Jahn, C. siehe Schoeller, W. R.
- Jahr, H. Beitrag zur Kenntnis der gespritzten Traubenmoste 81.
- Jahr, K. F. siehe Jander, G.
- Jakob, M. siehe Eucken, A.
- Jakschar, V. Empfindlichkeit der Jodoformreaktion 335.
- James, C. siehe Brinton, P. H. M. P.; Katz, S. H.
- Jander, G. und Jahr, K. F. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Jander, G. und Weber, B. Überführen von Aluminiumchlorid in Aluminiumoxyd 278.
- Janssens, R. Vergleichende Untersuchungen der Anwendbarkeit von Cerisulfat als volumetrisches Oxydationsmittel in Gegenüberstellung zur Bichromat- und Permanganatmethode 368.
- Jantzen, E. Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen 196.
- Jean, Bestimmung kleiner Quecksilbermengen 473, 474. — Siehe auch Golse, J.
- Jellinek, K. Lehrbuch der physikalischen Chemie. 1. und 2. Auflage, 4. Band, 12. Lieferung 196.
- Jerdan, D. S. Herstellung der Acetondicarbonsäure 6.
- Job, A. Bestimmung des Cers 145.
- Johnson, E. B. Trennung des Germaniums von Arsen 156.
- Johnson, E. B. und Dennis, L. M. Bestimmung des Germaniums als Germaniumdioxid 158.
- Johnson, E. I. und Partington, J. R. Herstellung von wasserfreier Oxalsäure 365.
- Joos, G. siehe Dittler, R.
- Juckenack, A. siehe Bömer, A.; Holthöfer, H.
- Jvy, A. C. siehe Sacks, J.
- Kahn, B. S. siehe Leiboff, S. L.
- Kahn, J. siehe Sobotka, H.
- Kanewskaja, Sophia J. und Fedorowa, Alexandra M. Eine quantitative Bestimmung des Cumarins und der Melilotsäure im *Melilotus officinalis* 176.
- Karaoglanov, Z. und Sagortschev, B. Untersuchungen über den Mechanismus von Fällungsvorgängen 280. — Studium der Fällungsvorgänge zwischen Schwefelsäure und Bariumchlorid, Ammoniumoxalat und Calciumchlorid, Schwefelsäure und Bleichlorid und zwischen Ammoniumchromat und Bleichlorid oder Bleibromid 281. — Mechanismus der Fällungsvorgänge zwischen Bleiacetat und Kaliumrhodanid und Eigenschaften des basischen Bleirhodanids 281. — Studium von Fällungsvorgängen unter Beteiligung von Blei- und Jod-Ionen 282.
- Karrer, P. Toxische Eigenschaften von links- und rechtsdrehendem Nicotin 189. — Siehe auch Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.
- Kasahara, S. siehe Fujita, A.
- Kassler, J. Bestimmung des Mangans im gewogenen Berylliumoxyd 292.
- Katz, S. H. und James, C. Umsetzung von Sulfatlösungen seltener Erden mit Jodid-, Jodat-Gemischen 150.
- Katzenstein, M. siehe Pinkus, A.
- Keefe, W. H. und Newell, I. L. Trennung von Cadmium und Wismut in niedrigschmelzenden Legierungen 469.
- Keil, W. Trennung des Galliums von Eisen 119.
- Kickton, A. und Berg, P. Das Fructose-Glucoseverhältnis im Wein 89, 99.
- Kieper, K. Verbesserung der maßanalytischen Bestimmung des Zinks 462.
- Kikuchi, S. siehe Briscoe, H. V. A.
- King, E. J. siehe Lucas, C. C.
- Kiplinger, C. C. Bestimmung der Brechungsindices von Flüssigkeiten 450.
- Kirnbauer, F. siehe Dittler, E.
- Kirsch, G. Genetischer Zusammenhang zwischen Uran und Thorium 387.
- Kirschman, H. D. siehe Bray, U. B.

- Kissling, R. Bestimmung der Teer- und Koksanzahl in Schmierölen 308.
- Klausen, U. siehe Henriques, V.
- Klein, G. und Linser, H. Quantitative Bestimmung des Glykokolls 67.
- Kleinheksel, J. H. und Kremers, H. C. Elektrometrische Messung der Wasserstoff - Ionen - Konzentration der Lösungen seltener Erden 150.
- Kleinmann, H. Darstellung von Standardtrübungen für nephelometrische Bestimmungen 37.
- Kley, P. D. C. siehe Behrens, H.
- Knoppick, E. Bestimmung des Zinks in Messing und Rotguss und anderen zinkhaltigen Legierungen nach dem Oxalat-Permanganatverfahren 466.
- von Knorre, G. Bestimmung des Cers 145.
- Knowles, H. B. siehe Lundell, G. E. F.
- Kobe, K. A. Verwendung einer besonderen Pipette bei der langsamen, stillen Verbrennung von Gasgemischen 201.
- Koblic, O. Titration von vierwertigem Uran mit Permanganat 381.
- Koch, F. K. V. Elektrochemische Bestimmung des Vorhandenseins von Komplex-Ionen 451.
- Koelsch, H. siehe Thiel, A.
- König, J. Zunahme des Fructosegehaltes bei der Reifung der Trauben 86, 99.
- Körner, E. und Hecht, Fr. Untersuchung von Uranerzen 388.
- Kohlrausch, F. Löslichkeit von Calciumoxalat in Wasser 267.
- Kollock, L. G. und Smith, E. F. Elektrolytische Bestimmung von Indium 133. — Einfluß von Schwefelsäure auf die Geschwindigkeit der elektroanalytischen Abscheidung von Metallen 406. — Abscheidung von Metallen aus Chloridlösungen und Verwendung von Toluol zum Übersichten der Flüssigkeit 406.
- Kolthoff, J. M. Jodometrische Bestimmung des Kupfers 162. — Adsorptionsindikatoren zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Beryllium 285. — Sulfanilsäureazodiphenylaminsulfosäure (Curcumin), Umschlagsintervall 286. — Siehe auch Barber, H. H.; Sarver, L. A.
- Komitee für analytische Reagenzien der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. Charakteristika für analytisch-chemische Reagenzien 312.
- Kon, G. A. R. Vorlage für Vakuumdestillationen 460.
- de Koninck, L. L. Trennung des Cadmiums von Zink 464.
- Korenman, I. M. Zur Steigerung der Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion auf Chrom 268. — Über die Empfindlichkeit der Jodoformreaktion 335. — Über einige Farbreaktionen. II. Mitteilung. 438.
- Korschelt, E. siehe Dittler, R.
- Kossel, W. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Kraut, H. siehe Willstätter, R.
- Kremann, R. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Kremers, H. C. siehe Kleinheksel, J. H.
- Kreschkow, A. P. und Iljuchin, W. K. Ein gasvolumetrische quantitative Bestimmungsmethode für Bleidioxid 180.
- Krombach, H. siehe Cornec, E.
- Krüger, A. Über einige Trennungen von Metallen der Schwefelammonium- und der Erdalkaligruppe 422.
- Kuhn, R. und Roth, H. Verhalten von Aceton gegenüber Kaliumpermanganat 6.
- Kulikow, I. W. und Panowa, S. W. Herstellung von  $\beta$ -Dinitrophenol 455.
- Kvalnes, D. E. siehe Hunter, W. H.
- Mc Lachlan, R. W. siehe Eversole, W. G.
- Lampe, V. Diferuloylmethan, ein natürlicher Farbstoff aus den Rhizomen von Curcumaarten 286.
- Lang, K. Quantitative Bestimmung des Kreatins im Muskel 75.
- Lang, R. Zur jodometrischen Bestimmung von Zink nach dem Ferricyanidverfahren 21. — Reduktion von Jod durch Rhodanid 163.
- Lang, R. und Mück, G. Jodometrische Bestimmung des Natriums als Natriumzinkuranylacetat 100.

- Lang, R. und Reifer, J. Jodometrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Zink und Aluminium nebeneinander 161.
- Lang, R. und Zveřina, J. Maßanalytische Bestimmung von Blei nach dem Nickeldioxyd-Arsenitverfahren 248. — Potentiometrische Einstellung von Arsenitlösung auf Kaliumbichromat 249.
- Langer, A. siehe Dubský, J. V.
- Lassieur, A. Theoretische Grundlagen der elektrometrischen Titration 453.
- Laude, Frau siehe Pélabon, H.
- Lebeau, P. siehe Baxter, G. P.
- Lecher, O. Bedeutung des spezifischen Gewichtes für die Beurteilung von Soda für die Glas-schmelze 229.
- van der Lee, J. Empfindlichkeit der Jodoformreaktion 336.
- Lee, M. F. siehe Churchill, H. V.
- Legendre, R. Bestimmung der Veränderungen der gelösten Kohlen-säure 200.
- Lehmann, K. B. Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch 190, 192.
- Leiboff, S. L. und Kahn, B. S. Quantitative Bestimmung des Harn-stoffs 70, 71.
- Lemarchands. Bestimmung der Komponenten von Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten 373.
- Lemarchands, M. und Tranchat, C. Reinigung von Dinatrium-phosphat von in ihm enthaltenen Natriumsulfat 35.
- Leopoldi, Grete siehe Fischer, Hellmut.
- Lepingle, M. Beständigkeit ver-zinkter Metallteile 63.
- Lerch, W. siehe Ferguson, R. H.
- Leschewski, K. Die Analyse von reinen, synthetischen Ultramarinen 273.
- Leschewski, K. und Möller, H. Hydrolyse von blauem Ultramarin 274. — Bestimmung des Mono-sulfid-Schwefels in Ultramarin 274.
- Leschtschewa, T. siehe Wassiljew, A.
- Letort, M.  $E'_{\text{O}}/p_{\text{H}}$ -Kurven der Oxydationsindikatoren Nilblau 2 B, Neumethyleblau, Capriblau, Ech-tbaumwolleblau, Muscarin DH und Phenosafranin 455.
- Levi, R. Untersuchung von Auto-mobil-Schmierölen 308.
- Ley, H. Bestimmung der Leitfähig-keit von Lanthanverbindungen 148.
- Lichtwitz, L., Liesegang, R. E. und Spiro, K. Medizinische Kolloidchemie. 1. Lieferung 197.
- Liesegang, R. E. siehe Licht-witz, L.
- Linck, G. siehe Dittler, R.
- Linser, H. siehe Klein, G.
- List, F. siehe Moser, L.
- Little, S. Bestimmung des Urans im Stahl 397.
- Lockwood, H. C. und Hayes, S. Laboratoriumsapparatur zur Be-stimmung des Gelatinievermögens von Agar und Gelatine 233.
- Lösch, J. siehe Prandtl, W.
- Lorber, L. Empfindlichkeit der Jodoformreaktion 335.
- Lorenz, F. W. siehe Almquist, H. J.
- de Loureiro, J. A. Festsetzung der Trübungswerte bei nephelometri-schen Untersuchungen 37.
- Lucas, C. C. und King, E. J. Titration von Glutathion und an-deren SH-Verbindungen mit Stärke als Indikator 370.
- Luckmann, H. Verhalten des Indiumhydroxyds 129. — Siehe auch Thiel, A.
- Luckow, C. Aräometrische Be-stimmung des Alkohols 50.
- Ludmila, J. siehe Šimek, B. G.
- Ludwig, A. Trennung des Zinks von Nickel 464.
- Ludwig, H. siehe Bode, H.
- Lukács, J. Maßanalytische Hilfs-tabelle zum Ablesen des Faktors verdünnter Normalösungen 371.
- Lunde, G., Böe, J. und Closs, K. Bestimmung des Jodgehaltes in Fischen 103.
- Lundegårdh, H. Spektralanaly-tischer Nachweis des Germaniums 152.
- Lundell, G. E. F. siehe Hillebrand, W. F.
- Lundell, G. E. F. und Knowles, H. B. Trennung des Aluminiums von Phosphorsäure 277. — Be-stimmung des Berylliums mit Oxy-chinolin 293. — Titration des Urans 385.

- Luszcak, A. und Hammer, E. Thymol, Benzol, Toluol in Gebrauchsgegenständen und Luft. Ihre spektrographische Bestimmung 197.
- Luts, K. Bestimmung der Neutralöle in Phenolatlösungen 232.
- Luyckx, A. Potentiometrische Titration des Urans mit Permanganat 382.
- Lux, H. siehe Stock, A.
- Maag, O. L. siehe Boden, E. G.
- Maass, O. siehe Cooper, D. Le B.
- Macchia, O. Bestimmung von Sulfat-Ionen in Verchromungsbädern 231.
- Macoun, J. M. Bestimmung des Methyl- und Äthylalkoholgehaltes wässriger Lösungen mittels des Eintauchrefraktometers 448. — Siehe auch Field, R. H.
- Magnus, A. Existenzmöglichkeit und Stabilität von Komplex-Ionen 434.
- Mahler, P. Berechnung der Korrekturenswerte für den Wärmeaustausch bei der calorimetrischen Untersuchung von Brennstoffen 54.
- Mahr, C. Eine neue maßanalytische Wismutbestimmung 433. — Fällung des Wismuts als  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  434.
- Maljaroff, K. L. und Gluschkoff, A. J. Die Löslichkeit des Calciumoxalats in einigen Salzlösungen 265.
- Manasse, O. Darstellung des Acetylbenzoyls 76.
- Marcille, R. Charakterisierung von Blutflecken und Nachweis ihrer Identität bei der gerichtlichen Untersuchung 238.
- Marden, J. W. Eigenschaften, Vorkommen und Verwendung des Titans 203.
- Marjanović, Vjera siehe Njegovan, V.
- Mark, H. siehe Böttger, W. Physikalische Methoden der analytischen Chemie 195.
- Mathers, F. C. Trennung des Indiums von Eisen 132. — Elektrolytische Bestimmung von Indium 133.
- Mathesius, H. Bestimmung des Titans in legierten Stählen 209.
- Matsumoto, B. Mikroureometer 71.
- Matthis, A. R. Prüfung der Dichtigkeit mit Kautschuk isolierter Drähte 63. — Bestimmung der Säurezahl von Ölen unter Verwendung von Alkaliblau 6B als Indikator 457.
- Matula, V. A. Volumetrische Bestimmung des Urans neben Eisen mit Titan(3)-chlorid 397. — Siehe auch Štěrba-Boehm, J.
- Mauermann, O. Gegenwärtiger Stand der Rostschuttforschung 61.
- Maxymowicz, W. siehe Moser, L.
- Mayer, F. Curcumin S 286.
- Mayr, F. Quantitative Ermittlung der Citronensäure, insbesondere in biologischen Systemen 1. — Siehe auch Täufel, K.
- Mayrhofer, A. Jodoformreaktion 336.
- Meierling, T. Apparat zur Prüfung von Baustoffen auf Korrosions- und Erosionsbeständigkeit 62.
- Meisenheimer, J. und Theilacker, W. siehe Freudenberg, K. Stereochemie 196.
- Merr, H. N. Bestimmung der Verunreinigungen im unreinen Zink und chemische Analyse handelsüblicher Marken Elektrolyt-Zink und Gekrätz 468.
- Metzger, F. J. Titrimetrische Bestimmung des Cers 145, 146.
- van der Meulen, J. H. Quantitative Umsetzungen von Mangansalzen in Permanganat und jodometrische Bestimmung dieser Verbindung 366. — Bromojodometrische Untersuchungen 368. — Oxydation von Ferro- zu Ferriverbindungen in Gegenwart von Osmiumsäure mittels Chlorats 369.
- Meyer, Julius. Verhalten des Indiumhydroxyds 129.
- Meyer, K. H. Bestimmung der Citronensäure 4. — Reaktion der Enolform der Acetondicarbonsäure 8. — Verhältnis von Enolform zu Ketoform im flüssigen Diäthylester der Acetondicarbonsäure 8.
- Meyer, R. J. siehe Baxter, G. P.
- Meyer, R. J. und Bodländer, E. Elektrometrische Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen der Lösungen seltener Erden 150.
- Michoff, M. siehe Böttger, W.
- Mieleitner, K. und Steinmetz, H. Verhalten von wasserhaltigem Berylliumchlorid beim Erhitzen im Chlorstrom und an der Luft 278.



- Möller, H. siehe Leschewski, K.
- Mohler, H. und Widmer, R. Colorimetrische Zinkbestimmung mit Resorcin 463.
- Mohr, P. siehe Ribaud, G.
- Moles, E. Bestimmung des Atomgewichts von Fluor 360.
- Moles, E. und Salazar, M. T. Bestimmung der Normaldichte von Kohlenoxyd 360.
- Moritz, F. E. B. Messung der diastatischen Kraft eines Malzes 52.
- Moser, L. Bestimmung des Wismuts 260, 261. — Bestimmung des Wismuts als Phosphat 434.
- Moser, L. und Brukl, A. Reinigung von Sulfosalicylsäure 120. — Bestimmung des Galliums 110, 125. — Trennung des Galliums, von Zink 125; von Mangan 127; von Nickel und Kobalt 128; von seltenen Erdmetallen 128. — Bestimmung des Thalliums und seine Trennung von anderen Elementen 134. — Trennung des Magnesiums von Aluminium 289.
- Moser, L. und Ehrlich, J. Trennung des Thalliums von Arsen 143.
- Moser, L. und List, F. Fällung des Wolframs mit Tannin 302. — Trennung des Berylliums von den Erdalkalimetallen und Magnesium, von Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium und von der Arsengruppe 303. — Trennung des Berylliums von Thallium 304.
- Moser, L. und Maxymowicz, W. Umwandlung, von Calciumoxalat in Calciumsulfat 303; von Manganimanganooxyd in Mangansulfat 304.
- Moser, L., Neumayer, K. und Winter, K. Bestimmung des Titans und Trennung von den Erdalkalimetallen, Beryllium, den Sesqui- und Monoxyden, sowie der Kieselsäure und der Phosphorsäure 213.
- Moser, L. und Nießner, M. Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium 291. — Trennung des Berylliums von Aluminium mit Ammoniumacetat und Tannin 299.
- Moser, L. und Siegmann, F. Bestimmung des Indiums und seine Trennung von I-, II- und IIIwertigen Metallen 129.
- Moser, L. und Singer, J. Bestimmung des Chroms 214. — Verhalten des Molybdäns bei der Tannin-Acetatfällung 276. — Fehler bei der Bestimmung des Berylliums 277, 288. — Bestimmung des Berylliums 299, 300. — Trennung des Berylliums von Molybdän mit der Nitritmethode 303.
- Mossman, Dorothea R. siehe Beans, H. T.
- Mück, G. siehe Lang, R.
- Müller, H. und v. Pechmann, H. Darstellung des Acetylbenzoyls 76.
- Müller, J. H. Trennung des Germaniums von Arsen 156. — Siehe auch Abrahams, H. J.
- Mummery, W. R. und Bishop, F. Methode zur Löslichkeitsbestimmung von Säurecaseinen 233.
- von Muralt, A. L. Gleichungen für die Titrationskonstanten mehrwertiger Stoffe 371.
- Nagy, L. Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch 191.
- Nagy, L. und Barta, L. Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch 191.
- van Name, R. G. und Bosworth, R. S. Bildung von Mischkrystallen von Silbersulfat und Silberbichromat aus saurer Lösung von Silbernitrat und Kaliumbichromat bei Gegenwart von Sulfat 270.
- Nastaskina, E. siehe Grigorjeff, P.
- Neumayer, K. siehe Moser, L.
- Newell, I. L. siehe Keefe, W. H.
- Nießner, M. siehe Moser, L.
- Njegovan, V. und Marjanović, Vjera. Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen IV. Weitere Erfahrungen bei der Bestimmung der Sulfate 353. — Verwendung von D-Filtertiegeln für exakte Bestimmungen 354.
- Noyes, A. A. Vermeiden von Verlusten durch Dekrepitieren bei der Bestimmung des Kaliumsulfats aus wässriger Lösung 328.
- Nyman, E. Bestimmung von Zink und Calcium in Gegenwart von Blei 465.
- Oestberg, O. Bestimmung der Citronensäure 1. — Siehe auch Benni, B.
- Olivier, E. Herstellung von Indikatorpapieren mit Bleisalzen und

- die Titration von Zink mit Schwefelnatrium 463. — Untersuchung des Handelszinks 468.
- Oltmanns, F. siehe Dittler, R.
- O'Neill, J. G. Leistungsfaktor von Schmierölen 308.
- Ongaro, D. Bestimmung der Seidenqualität im Seidengewebe 234.
- Ouellet, C. Bestimmung des vierwertigen Urans durch Titration mit Permanganat in Gegenwart von Ameisensäure 380.
- Pankrath, O. Laboratoriumsverdampfer 460.
- Panowa, S. W. siehe Kulikow, I. W.
- Papish, J. Spektralanalytischer Nachweis des Germaniums 152, 155. — Siehe auch Dennis, L. M.
- Papish, J. und Hoag, L. E. Trennung des Gallium(3)-chlorids von Eisen(3)-chlorid und Aluminiumchlorid 115.
- Parlow, A. Beschleunigung der Filtration 356.
- Partington, J. R. siehe Johnson, E. I.
- Pascal, P. *Traité de chimie minérale*. Band IV 203.
- Patterson, H. S. siehe Whytlaw-Gray, R.
- Patterson, H. S., Whytlaw-Gray, R. und Cawood, W. Errechnung des Atomgewichts von Fluor aus der Grenzdichtenbestimmung von Methylfluorid 360.
- v. Pechmann, H. siehe Müller, H.
- Pedersen, K. J. Bestimmung der Citronensäure 4. — Abspaltung von Kohlendioxyd an Ketoverbindungen 8.
- Peel, J. B. siehe Briscoe, H. V. A.
- Pélabon, H. und Laude, Frau. Schmelzkurven von Salzgemischen 372.
- Petraschenj, W. I. Qualitative chemische Analyse, 5. Aufl. 284.
- Pfab, H. Bestimmung der Citronensäure in Wein 2.
- Pfanhauser, W. Prüfung auf Schwefelsäure in Verchromungsbädern 310.
- Pfannenstiel, A. siehe Willstätter, R.
- Pfeiffer, P. siehe Freudenberg, K. Stereochemie 196.
- von Philipsborn, H. Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen 202.
- Pietet, A. und Rotschy, A. Racemisierung des Nicotins 189.
- Pieper, H. siehe Biltz, W.
- Pierlé, C. A. Bestimmung und Trennung des Urans 375.
- Pinkus, A. und Katzenstein, M. Bestimmung und Trennung des Quecksilbers mittels Kupferrons 470.
- Plato, F. Anleitung zum Mischen von Branntweinen nach Maß und Gewicht 91, 99.
- Polanyi, M. siehe von Bogdandy, St.
- Porter, L. E. siehe Browning, Ph. E.
- Porter, L. E. und Browning, Ph. E. Bestimmung des Galliums 111. — Trennung des Galliums von Zink 125.
- Potter, F. M. und Williams, H. B. Bestimmung von o-Kresol in Handelskresolen 237.
- Powell, A. D. Bestimmung von Arzneipräparaten 31.
- Powell, A. R. und Schoeller, W. R. Trennung des Tantals von Niob 220.
- Prandtl, W. Herstellung von reinem Erbiumoxyd 149.
- Prandtl, W. und Lösch, J. Untersuchung seltener Erden durch fraktionierte Hydroxydfällung 150.
- Prausnitz, P. H. Reinigung von Quecksilber 403.
- Pročke, O. siehe Tomiček, O.
- Pugh, W. Bestimmung der Löslichkeit des Germaniumdioxids in Wasser, Säuren und Basen 158.
- Rabinowicz, J. siehe Wolff, H.
- Race, J. Bestimmung von Serumalbumin und Serumglobulin 65.
- Raquet, D. Titerbeständigkeit von Oxalsäurelösungen 365.
- Raudnitz, H. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Raymond, L. R. Bestimmung von Zink in Arsenopyriten 465.
- Reichard, O. Bestimmung der Citronensäure in Lebensmitteln 2.
- Reifer, J. siehe Lang, R.
- Reinboldt, H. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Reith, J. F. Bestimmung des Jods in Fischen 103. — Siehe auch Bouwman, J. H. A.

- Remy, H. Bestimmung von Elementen als Komplexsalze 434.
- Remy, H. und Siegmund, R. Über die Bestimmung von Kalium und Natrium in Form der Sulfate 321.
- Renz, C. Fällung des Indiums mit organischen Basen 129.
- Rewwa, F. K. und Illarionow, W. W. Quantitative Bestimmung der Jodate in Gegenwart von Hypochloriten, Bromaten und Chloraten 344.
- Ribaud, G. und Mohr, P. Feststellung der Schmelztemperatur des Platins 372.
- Richards, Th. W. und Hoover, Ch. R. Abgabe geringer Wassermengen beim Schmelzen von Natriumsulfat 327.
- Rienäcker, G. siehe Zintl, E.
- Rimbach, E. und Schubert, A. Bestimmung der Leitfähigkeit von Samariumverbindungen 148.
- Rinck, E. Unmöglichkeit der Durchführung einer indirekten Analyse von einem System mit mehr als zwei unbekannten Komponenten 35.
- Robert, J. Bestimmung des Harnstoffes im tierischen Material 68. — Siehe auch Cuny, L.
- Robinson, H. siehe Ellis, O. C. de Champfleury.
- Roegiers, M. Viscositätsverlust der Schmieröle bei der Verdünnung, ein Merkmal für die Schmierfähigkeit 309.
- Roesch, K. und Werz, W. Bestimmung kleiner Titanmengen in unlegierten Stählen 208.
- Rose, E. S. Bestimmung von Arzneipräparaten 31.
- Rosenmund, K. W. siehe v. Bruchhausen, F.
- Rosenthaler, L. Empfindlichkeit der Jodoformreaktion 335.
- Rosický, J. und Tamchyna, J. Verwendung von Salicylsäure als alkalimetrische Ursubstanz 363.
- Rossi, L. Unterscheidung der drei Dissoziationsstufen der Phosphorsäure 272.
- Rost, E. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.
- Roßmann, E. Verwendung weißer Titrierstäbchen für die Titration dunkel gefärbter Flüssigkeiten 362.
- Roth, F. Bestimmung gelöster flüchtiger Lösungsmittel in Wasser und anderen Flüssigkeiten 200.
- Roth, H. siehe Kuhn, R.
- Rotschy, A. siehe Pictet, A.
- Rubner, M. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.
- Ruff, O. und Ascher, E. Studien über fraktionierte Fällung, insbesondere über den Einschluß von Fremdstoffen 279.
- Ruff, O. und Stephan, E. Bestimmung des Berylliums als Pyrophosphat 290. — Trennung des Berylliums von Zirkonium mit Phosphat 306.
- Ruffy, J. siehe von Fellenberg, Th.
- Russell, A. S. Volumetrische Bestimmung von Uran, Vanadin, Kupfer und Eisen in Uranerzen 373.
- Sabety, S. und Sivadjan, J. Bestimmung von Arzneipräparaten 31.
- Sacher, J. F. Bestimmung von Bleidioxyd 180. — Colorimetrische Bestimmung von kleinen Verunreinigungen an Eisenoxyd in Bleimennige 230.
- Sacks, J., Jvy, A. C., Burgess, J. P. und Vandolah, J. E. Isolierung des Histamins aus der Magenschleimhaut 79.
- Sagortschev, B. siehe Karaglanov, Z.
- Salazar, M. T. siehe Moles, E.
- Salmony, A. Über das Trockeneis, seine Herstellung, Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung 50.
- Sarkar, P. B. und Datta-Ray, B. K. Nachweis und Bestimmung des Cadmiums 469.
- Sarver, L. A. und Brinton, P. H. M. P. Bestimmung der Löslichkeit der Oxalate von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium und Gadolinium in Wasser 147.
- Sarver, L. A. und Kolthoff, J. M. Indikatorkorrekturen bei oxydimetrischen Titrationen von Ferrosulfatlösungen mit Kaliumbichromat- oder Vanadatlösungen 366.
- Schaum, K. siehe Dittler, R.
- Scheibe, G. siehe Böttger, W. Physikalische Methoden der analytischen Chemie 195.

- Scherschewer, J. M. siehe Brodsky, A. E.
- Scherstén, B. Bestimmung der Citronensäure 1. — Siehe auch Benni, B.
- Scheunert, A. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.
- Schewket, Ö. Bestimmung der Ätzalkalien bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalicarbonaten und Ammoniak 363.
- Schmid, F. siehe Ambard, L.
- Schmidt, G. Darstellung der Lösung des Fermentes „Guanase“ 77.
- Schneiderhöhn, H. siehe Cissarz, A.
- Schnellenbach, H. siehe Arend, J.
- Schoeller, W. R. Trennung des Tantals von Niob 220. — Siehe auch Powell, A. R.
- Schoeller, W. R. und Jahn, C. Trennung des Titans von Niob und Tantal 218.
- Schoeller, W. R. und Webb, H. W. Bestimmung des Titans 218.
- Schoep, A. Analyse der Pechblende von Uganda 396.
- Schoonover, I. C. siehe Furman, N. H.
- Schorn, E. J. und Mc Crone, R. M. Bestimmung von Mercurioxyd und Mercuriammoniumchlorid 473.
- Schryver, S. B. Farbreaktion auf Formaldehyd 440.
- Schubert, A. siehe Rimbach, E.
- Schütza, H. siehe v. Wartenberg, H.
- Schulze, G. siehe Berg, P.
- Schwaibold, J. siehe Bleyer, B.
- Scott, S. E. siehe Browning, Ph. E.
- Scott, W. W. Bestimmung von Kalium und Natrium in Form der Sulfate 321.
- Seidell, A. Bestimmung von Arzneipräparaten 31.
- Selwood, P. W. und Hopkins, B. S. Trennung der seltenen Erden auf Grund ihrer verschiedenen Ionenwanderungsgeschwindigkeiten in Lösungen 144.
- Semon, W. L. siehe Smith, G. Mc P.
- Séquart, M. L. Verhalten der Cersalze beim Glühen 146.
- Serio, F. und Fiandaca, S. Bestimmung des Gesamtstickstoffs im biologischen Material 75.
- Shank, J. J. Prüfung der Flüchtigkeit von Mineralölen 310.
- Sieber, F. W. Allgemeines deutsches Gebührenverzeichnis für Chemiker, 6. Auflage 198.
- Siegmann, F. siehe Moser, L.
- Siegmund, R. siehe Remy, H.
- Silverman, A. siehe Blumer, M.
- Šimek, B. G. Berechnung der Korrektionswerte für den Wärmeaustausch bei der calorimetrischen Untersuchung von Brennstoffen 54. — Bestimmung des Paraffingehaltes in Braunkohlenteeren 55.
- Šimek, B. G., Ludmila, J. und Stanclova, B. Feuchtigkeitsbestimmung in Kohlen 55.
- Simms, H. S. Gleichungen für die Titrationskonstanten mehrwertiger Stoffe 371.
- Singer, J. siehe Moser, L.
- Sivadjian, J. siehe Sabety, S.
- Smith, E. F. Verwendung von flüssigem Quecksilber als Elektrode 401. — Siehe auch Kollock, L. G.
- Smith, E. L. Achromatische Indikatoren 455.
- Smith, G. F. und Bliss, H. H. Indikatoren für visuelle Titrationsen 455.
- Smith, G. Mc P. und Semon, W. L. Bildung von Quecksilbersulfid 473.
- Smith, R. D. und Corbin, P. Bestimmung des Alkaligehaltes in Glas 227.
- Snell. Colorimetrische Bestimmung des Zinks mit Resorcin 463.
- Sobotka, H. und Kahn, J. Bestimmung der Wasserlöslichkeit von schwerlöslichen organischen Flüssigkeiten in Wasser, wie der Ester der Mono- und Dicarbonsäuren 199.
- Someya, K. Potentiometrische Bestimmung des Cers 146.
- Soule, St. Bestimmung des Thalliums 135.
- Spacu, G. und Spacu, P. Eine neue Schnellmethode zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Wismuts 260.
- Spacu, P. siehe Spacu, G.
- Spindeck, F. Bestimmung des Titans in legierten Stählen 212. — Bestimmung des Berylliums in aluminiumfreiem Stahl 306.
- Spiro, K. siehe Lichtwitz, L.
- Springer, J. W. Alkalimetrie des Zinkammoniumphosphats 462.



- Staab, A. siehe Tausz, J.  
 Stamm, G. Bestimmung des Nitritgehaltes in Pökelsalzen 52.  
 Stanclova, B. siehe Šimek, B. G.  
 Steinkuhler, W. Analyse eines Gemisches eines Uranits und eines dem Becquerelit entsprechenden Minerals 396.  
 Steinmetz, H. siehe Mieleitner, K.  
 Stepanow, A. W. Jodoformreaktion 336.  
 Stephan, E. siehe Ruff, O.  
 Štěrba-Boehm, J. und Matula, V. Titrimetrische Bestimmung des Cers 145.  
 Stock, A. und Lux, H. Bestimmung kleinster Quecksilbermengen 476. — Verwendung von Harnstoff bei der colorimetrischen Bestimmung des Quecksilbers mit Diphenylcarbazon 476.  
 Stock, A. und Zimmermann, W. Bestimmung von Quecksilber durch Hineinzentrifugieren des Quecksilbers in metallischer Form in enge Capillaren 476.  
 Stoll, A. Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten 43.  
 Strebinger, R. und Zins, W. Bestimmung des Wismuts 261.  
 Streil und Walter. Herstellung von Süßweinen 84, 99.  
 Striebel, H. siehe Hönigschmid, O.  
 Stringfield, R. B. Untersuchungen über die Beeinflussung der Zug-Dehnungskurve von Kautschuk durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft 320.  
 Strohecker, R. siehe Tillmans, J.  
 Stutzer, E. siehe Wassiljew, A.  
 Sucharda, B. siehe Tomiček, O.  
 Suchier, A. Nachbearbeitung der Bestimmung von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat nach den Methoden von R. B. Warder und Cl. Winkler 364.  
 Swietoslawski, W. Modifikation des Engler-Destillierkolbens 461.  
 Szép, E. siehe Bodnár, J.  
 Täufel, K. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.  
 Täufel, K. und Mayr, F. Zur quantitativen Ermittlung der Citronensäure durch Überführung in Aceton 1.  
 Tamchyna, J. siehe Rosický, J.  
 Tammann, G. und Thiele, H. Bestimmung von Oxydationsmitteln, insbesondere von Sauerstoff, durch Messung der Stärke des Reststromes 452.  
 Tananaeff, I. Untersuchung der Beständigkeit von Lösungen der arsenigen Säure in neutraler, alkalischer und Natriumbicarbonatlösung 365. — Maßanalytische Bestimmung von Zink in Zinkweiß und technischem Chlorzink 466.  
 Tarlet, R. und Goin, A. Anwendungsmöglichkeiten der photoelektrischen Zelle in der chemischen Analyse 38.  
 Tausz, J. und Staab, A. Gleichung zur Ermittlung der Viscosität verdünnter Öle 309.  
 Teorell, T. Quantitative Bestimmung kleinster Mengen Ammoniak im biologischen Material 72.  
 Theilacker, W. siehe Meisenheimer, J.  
 Thiel, A. Bestimmung des Indiums als Oxyd 133. — Neuerungen auf dem Gebiet der Indikatorenkunde 454.  
 Thiel, A. und Koelsch, H. Verhalten von Indiumhydroxyd 129. — Trennung des Indiums von Eisen 132. — Bestimmung von Indium als Oxyd 133.  
 Thiel, A. und Luckmann, H. Bestimmung des Indiums als Sulfid 129.  
 Thiel, A. und Wittig, G. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.  
 Thiele, H. siehe Tammann, G.  
 Thunberg, T. Bestimmung der Citronensäure 1.  
 Tillmans, J. siehe Bömer, A.  
 Tillmans, J. und Hirsch, P. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.  
 Tillmans, J. und Strohecker, R. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.  
 Tödt, F. Korrosionskurzprüfungen auf elektrochemischem Weg 58, 59.  
 Tomiček, O. Elektrometrische Titration von Cer 146.

- Tomiček, O. und Pročke, O. Titration von Halogen-Ionen mit Quecksilbernitratlösung unter Verwendung von Nitroprussidnatrium als Indikator 370.
- Tomiček, O. und Sucharda, B. Verwendbarkeit von Chloramin-T in der Maßanalyse 365.
- Toole, E. Zur Frage der polarimetrischen Bestimmung des Nicotins im Tabak und Tabakrauch 188. — Siehe auch Barta, L.
- Tranchat, C. siehe Lemarchands, M.
- Trautz, M. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Treadwell, F. P. Colorimetrische Bestimmung des Titans 221.
- Trtílek, J. siehe Dubský, J. V.
- Truchot, P. Trennung des Germaniums von Arsen 156.
- Truog, E. Messungen von destilliertem Wasser 371.
- Turner, J. L. und Vanderkleed, Ch. E. Bestimmung von Arzneipräparaten 31.
- Ulich, H. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Uljanischtschewa, L. M. siehe Petraschenj, W. I. Qualitative chemische Analyse 284.
- Ulrich, C. Analyse der Katanga-  
pechblende 396.
- Vanderkleed, Ch. E. siehe Turner, J. L.
- Vandolah, J. E. siehe Sacks, J.
- Vogel, J. C. Elektrometrische Bestimmung von Phosphorsäure und von sauren Phosphaten mit der Antimonelektrode 453.
- Wagner, C. L. siehe Heller, K.
- Wagner, E. C. siehe Fenimore, E. P.
- Walden, G. H., Hammett, L. P. und Chapman, R. P. Verwendung von Ferro-Phenantrolinkomplex-Ion als reversibler Oxydationsindikator für die Oxydometrie 457.
- Walden, P. siehe Dittler, R. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 198.
- Waldschmidt-Leitz, E. und Balls, K. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 48.
- Wallace, jr., J. H. siehe Furman, N. H.
- Walter siehe Streil.
- v. Wartenberg, H. und Schütza, H. Abscheidung glatter, festhaftender und an der Luft gewichtskonstanter Silberniederschläge aus schwach saurer, borfluorwasserstoffsaurer Silberlösung 452.
- Wassiljew, A., Leschtschewa, T. und Stutzer, E. Bestimmung des Gehaltes von Chromkalialaun an freier Säure 230.
- Watson, A. R. siehe Dyer, J. W. W.
- Watson, H. E. Bestimmung des Atomgewichts von Krypton 359.
- Webb, H. W. siehe Schoeller, W. R.
- Weber, B. siehe Jander, G.
- Weber, H. H. Nachweis von Benzol und dessen nächsten Homologen 44.
- Weissmann, G. Quantitative Bestimmung von Phenacetin, Aspirin und Antifebrin 31.
- Werner, A. und Bräunlich, F. Herstellung von Dirhodanotodiäthylendiamminkobaltsalzen 263.
- Wertz, W. siehe Roesch, K.
- Weyerts, W. siehe Hickman, K.
- Whytlaw-Gray, R. siehe Patterson, H. S.
- Whytlaw-Gray, R., Patterson, H. S. und Cawood, W. Atomgewicht von Xenon 359.
- Widmer, R. siehe Mohler, H.
- Wiig, E. O. Herabsetzung der Decarboxylierungsgeschwindigkeit von Ketosäuren bei Verkleinerung des Wasserstoffexponenten 8.
- Williams, H. B. siehe Potter, F. M.
- Willstätter, R., Kraut, H. und Erbacher, O. Darstellung von Cy-Tonerde 78.
- Willstätter, R. und Pfannenstiel, A. Darstellung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure 6.
- Wilson, Mabel siehe Ewing, D. T.
- Winkler, L. W. Jodbromzahlbestimmungen mit dem Schnellverfahren 172. — Bestimmung der Jodbromzahl 226, 227.
- Winning, C. Abänderungen, bezw. Ergänzungsvorrichtungen des Saybolt-Viscosimeters 38.

- Winter, K. siehe Moser, L.  
Wittig, G. siehe Thiel, A.  
Wöhler, L. und Grünfzweig, M.  
Untersuchung der Zersetzungs-  
drucke der Sulfate seltener Erden  
150.  
Wogrinz, A. Betriebskontrolle der  
Chrombäder 310.  
Wohnlich, E. siehe Gronover, A.  
Wolff, H. und Rabinowicz, J.  
Apparatur zur Untersuchung und  
Charakterisierung von Lösungs-  
mitteln oder Lösungsmittelge-  
mischen 461.  
Wood, J. K. Löslichkeitsminimum  
der arsenigen Säure 159.  
Wurm, O. siehe Berg, R.  
Wynkoop, G. Qualitative Trennung  
des Aluminiums, Eisens und Chroms  
von anderen Metallen 288.  
Yamamoto, T. Die Löslichkeit von  
Calciumsulfat in wässrigen Lösungen  
von Alkoholen und der Einfluß von  
Alkoholen auf die Erhärtung von  
Gipszement 199.  
Yntema, L. F. siehe Ball, R. W.  
Zäch, Cl. Untersuchungen über den  
Gehalt von Gewürzen an ätherischen  
Ölen 222.  
Zaimis, Ph. siehe Zintl, E.  
Zieglmayer, W. Unsere Lebens-  
mittel und ihre Veränderungen.  
Mit einer Darstellung der Lehre von  
der Kochwissenschaft 49.  
Ziegler, K. siehe Freudenberg,  
K. Stereochemie 196.  
Zimmermann, W. Farbreaktion  
von Glykokoll 67.  
Zimmermann, W. siehe Stock, A.  
Zins, W. siehe Strebing, R.  
Zintl, E. siehe Cissarz, A.  
Zintl, E. und Rienäcker, G. Po-  
tentialmessungen 42.  
Zintl, E. und Zaimis, Ph. Be-  
stimmung von Chrom und Vanadin  
in Ferrolegerungen und Edelstählen  
mit arseniger Säure in Gegenwart  
einer geringen Menge von Mangan  
als Katalysator 39.  
Zirm, K. L. und Benedict, J. Be-  
stimmung von Aminosäuren im  
Blutserum 66.  
Zschacke, F. H. Grenzen der  
hydrolytischen Haltbarkeit für  
Apparatglas 34. — Maßanalytische  
Bestimmung von Fluß- und Schwef-  
elsäure in Ätzbädern 231.  
Zweřina, J. siehe Lang, R.

## Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

- Acetaldehyd. Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Acetaldehyd 335, 340.
- Acetanilid, Farbreaktion 441.
- Aceton, Farbreaktion 439. — Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Aceton 335, 337. — Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff 46.
- Acetylbenzoyl, Darstellung 76.
- Acetylcellulose, Analyse 46. — Bestimmung, der Essigsäure 46; der Quellbarkeit 46; der Viscosität 47; der Löslichkeit 47.
- Achromatische Indikatoren 455.
- Adipinsäure-Diäthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Adsorptionsindikatoren, Verwendung zur colorimetrischen Bestimmung von Beryllium 285.
- Äther, Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff 46.
- Ätherisches Öl. Gehalt von Gewürzen an ätherischem Öl 222.
- Äthylalkohol, Nachweis von Benzol in Mischungen mit Äthylalkohol 44. — Bestimmung des Gehaltes wässriger Lösungen an Äthylalkohol mit dem Eintauchrefraktometer 448. — Refraktationsindices wässriger Lösungen von Äthylalkohol 449. — Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Äthylalkohol 335, 338.
- Ätzalkalien, Bestimmung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalicarbonaten und Ammoniak 363.
- Ätzbäder, maßanalytische Bestimmung von Fluß- und Schwefelsäure 231.
- Agar, Laboratoriumsapparatur zur Bestimmung des Gelatinievermögens 233. — Feststellung der Starrheit 234.
- Aktivität von Peroxydase, Bestimmung 234.
- Albumin, Bestimmung 64.
- Alkalien, Bestimmung 364; in Glas 227; in Ultramarin 274.
- Alkalimetrie, Bestimmung der Ätzalkalien bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalicarbonaten und Ammoniak 363. — Verwendung von Salicylsäure als Ur titersubstanz 363. — Alkalimetrie des Zinkammoniumphosphats 462.
- Alkohol, aräometrische Bestimmung 50. — Einfluß auf die Erhärtung von Gipszement 199. — Siehe auch unter Äthylalkohol.
- Alkoholentwässerung, Bedeutung der Art der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren 35.
- Aluminium, jodometrische Bestimmung, neben Zink 167; neben Kupfer, Eisen und Zink 169; in Ultramarin 274; in Uranerzen 389, 392. — Trennung, von Gallium 115, 118; von Indium 132; von Thallium 137; von Titan 205, 213; von Beryllium 290, 292, 293, 294, 299; von Phosphorsäure 277. — Verhalten gegenüber korrosiven Angriffen 60. — Verwendung für Treibstoffbehälter 63.
- Aluminiumhydroxyd, Fällung 428.
- Aluminiumlegierungen, Bestimmung des Berylliums 294.
- Aluminiumoxyd als Trockenmittel, Ermittlung der Kapazität 318.
- Aminosäuren, Bestimmung in Blutserum 65.
- Aminosäurestickstoff, Bestimmung zum Nachweis beginnender Zersetzung des Fleisches 53.
- Aminostickstoff, Bestimmung 36.
- Ammoniak, quantitative Bestimmung kleinster Mengen im biologischen Material 72; jodometrische und manometrische Bestimmung mittels Hypobromits 73, 74. — Abtreiben durch direkten Dampf bei Kjeldahl-Stickstoff-Bestimmungen 34.



- Ammoniakstickstoff, Bestimmung zur Unterscheidung von gespriteten Traubenmosten und Süßweinen 85.
- Ammoniumchromat, Fällung, mit Bleibromid 281; mit Bleichlorid 281.
- Ammoniumoxalat, Fällung mit Calciumchlorid 281.
- Analyse, indirekte, von einem System mit mehr als zwei unbekannten Komponenten 35.
- Anilin, Farbreaktion 440.
- Anis, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Anthransäure, Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Kobalts, Nickels und Kupfers 241.
- Antifebrin, Bestimmung 31.
- Antimon, Bestimmung in Handelszink 468. — Trennung, von Thallium 143; von Beryllium 305.
- Antimonhaltige Legierungen, Bestimmung des Bleis 257.
- Apfelsäure, Nachweis 36.
- Apparatglas, Grenzen der hydrolytischen Haltbarkeit 34.
- Arginin, Bestimmung in Eiweißkörpern 76.
- Arsen, gewichtsanalytische Bestimmung als  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  429. — Halbmikrobestimmung 433. — Bestimmung, von Kupfer, Arsen und Quecksilber in einer Lösung, die alle drei Elemente neben Eisensalzen enthält 471; in Katangapechblende 392. — Trennung, von Thallium 143; von Germanium 156; von Beryllium 303, 304.
- Arsenige Säure, Beständigkeit von Lösungen der arsenigen Säure in neutraler, alkalischer und Natriumbicarbonatlösung 365.
- Arsenopyrite, Bestimmung des Zinks 465.
- Artischocken, Reaktion 239.
- Aspirin, Bestimmung 31.
- Atomgewichte für 1933 358.
- Automobil-Schmieröle, Untersuchung 308.
- Azeotropisches Verfahren der Alkoholentwässerung, Bedeutung der Art der Wasserentziehungsmittel 35.
- Barium, Bestimmung in Katangapechblende 392, 393. — Trennung, von Titan 216; von Beryllium 303.
- Bariumchlorid, Fällung mit Schwefelsäure 281.
- Bariumoxyd als Trockenmittel, Ermittlung der Kapazität 319.
- Baustoffe, Apparat zur Prüfung auf Korrosions- und Erosionsbeständigkeit 62.
- p-Benzochinone, optische Methoden zum Studium reversibler organischer Oxydations-Reduktionssysteme 282.
- Benzol, Nachweis 43; in Mischungen mit Äthylalkohol und Trichloräthylen 44. — Reinheitsprüfung 312. — Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff 46.
- Bernsteinsäure, Bestimmung zur Unterscheidung von gespriteten Traubenmosten und Süßweinen 83, 88.
- Bernsteinsäure-Diäthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Beryllium, Bestimmung 275; als Oxyd 287; als Pyrophosphat 289, 290; mit Oxychinolin 293; kleiner Mengen neben großen Mengen von Aluminium 293; kleiner Mengen bei Gegenwart von Tannin 300; in hochlegierten Stählen 275; in Pegmatiten 291, 295, 296; in Aluminiumlegierungen 294; in Gesteinen 295; in Silicatgesteinen 298; in Stählen 300; in aluminiumfreiem Stahl 306. — Trennung, von Eisen 290, 300; von Aluminium 290, 293, 294, 299; von Titan 213, 216, 296, 297, 300; von Chrom, Thorium, Vanadin und Zirkon 300, 302, 306; von Wolfram 302; von Molybdän 303; von den Erdalkalimetallen 303; von Barium 303; von Magnesium 303; von Zink 303; von Cadmium 303, 304; von Nickel 303, 304; von Kobalt 303, 304; von Mangan 303, 304; von Thallium 303, 304; von Arsen 303, 304; von Antimon 305; von Zinn 305; von Begleitmetallen 305; von Phosphorsäure 277; von Gallium 112, 114. — Adsorptionsindikatoren zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung 285.
- Bestandteile, radioaktive, Bestimmung in Mineralien und Gesteinen 398.
- Biologisches Material, quantitative Bestimmung, kleinster Mengen Ammoniak 72; des Gesamtstickstoffes 72, 75.
- Blei, maßanalytische Bestimmung nach dem Nickeldioxyd-Arsenitverfahren 248; potentiometrische Titration 252; in Gegenwart von

- Schwermetallsalzen 253; neben Mangan 256; mit der Quecksilberkathode 415; in zinn- und antimonhaltigen Legierungen 257; in Uranerzen 388, 392, 397; in barithaltigen Bleierzen 400; in australischen Konzentraten 466; in hochwertigem Rohzink 468; in Handelszink 468. — Trennung, von Gallium 127; von Thallium 136. — Bleiabgabe irdener Geschirre 51. — Untersuchung des Verhältnisses zu Uran 397.
- Bleiacetat, Fällung mit Kaliumrhodanid 281. — Basisches (Subacetat), Bestimmung, der unlöslichen Substanz 314; von Chlorid 314; von Nitrat 314; von Blei 314; von Kupfer 314; von Eisen 314. — Reinheitsprüfung 314.
- Bleibromid, Fällung, mit Schwefelsäure 280; mit Ammoniumchromat 281.
- Bleichlorid, Fällung, mit Schwefelsäure 281; mit Ammoniumchromat 281.
- Bleidioxyd, gasvolumetrische quantitative Bestimmung 447; gasvolumetrische Bestimmung in Mennige und Bleisuperoxyd 180.
- Bleierze, barithaltige, Bestimmung des Bleis 400.
- Bleimennige, colorimetrische Bestimmung von kleinen Verunreinigungen an Eisenoxyd 230.
- Bleirhodanid, Fällung mit Natriumoxalat 282. — Eigenschaften 281.
- Bleisuperoxyd, gasvolumetrische Bestimmung des Bleidioxyds 180. — Analyse 400.
- Blende, Bestimmung des Zinks 423.
- Blut, Bestimmung des Sauerstoffs 453.
- Blutflecken, Nachweis der Identität bei der gerichtlichen Untersuchung 238.
- Blutplasma, Bestimmung von Albumin und Globulin 64, 65.
- Blutserum, Bestimmung der Aminosäuren 65.
- Braunkohlenteer, Bestimmung des Paraffins 55.
- Brechungsindex, von Flüssigkeiten, Bestimmung 450; verdünnter Lösungen, Bestimmung 450; von Lösungen, Bestimmung nach dem Interferometerprinzip 451.
- Brennstoffe, Korrektionswerte für den Wärmeaustausch bei der calorimetrischen Untersuchung 54.
- Buchenholzkreosot-Reaktion 236.
- Bürettenhalter, drehbarer, aus Holz als Titriergestell 332.
- Buttersäure-Äthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- 2-3-Butylenglykol, Bestimmung zur Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und Süßweinen 87.
- Cadmium 462. — Nachweis und Bestimmung 469. — Bestimmung, mit der Quecksilberkathode 414, 420; in hochwertigem Rohzink 468. — Trennung, von Gallium 112, 113, 126; von Thallium 138, 139; von Beryllium 303, 304; von Zink durch Fällung als Sulfid in cyankalischer Lösung 463; von Wismut in niedrig schmelzenden Legierungen 469.
- Caesium, Reaktion 109. — Erkennung neben Rubidium und Kalium 110.
- Calcium, Bestimmung, neben Zink und Blei 465; in Uranerzen 389, 393. — Trennung, von Titan 205, 213, 216; von Beryllium 303.
- Calciumchlorid, Fällung mit Ammoniumoxalat 281. — Als Trockenmittel, Ermittlung der Kapazität 318.
- Calciumoxalat, Löslichkeit in einigen Salzlösungen 265.
- Calciumoxyd als Trockenmittel, Ermittlung der Kapazität 319.
- Calciumsulfat, Bestimmung der Löslichkeit in wässrigen Lösungen von Alkoholen 199.
- Capriblau, Oxydationsindikator 455.
- Capronsäure-Äthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Caprylsäure-Äthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Cardamomen, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Cer, titrimetrische Bestimmung 145; potentiometrische Bestimmung 146; der Löslichkeit von Ceroxalat 147, 148; in Katangapechblende 393. — Trennung von Gallium 124, 128.
- Cerisulfat, Verwendung in der volumetrischen Analyse zum Einstellen von Thiosulfatlösungen 367. — Anwendbarkeit als volumetrisches Oxydationsmittel 368.
- Ceroxalat, Bestimmung der Löslichkeit 147, 148.
- Champignon, Reaktion 239.
- Chinin, optische Methoden zum Studium reversibler organischer Oxydations-Reduktionssysteme 283.

- Chloramin T, Verwendung in der Maßanalyse 365.
- Chlorat, bromometrische Bestimmung in Gegenwart von Jodverbindungen 368; jodometrische Bestimmung in Gegenwart von Jodid, Jodat und Bromat 368; bromojodometrische Bestimmung in Abwesenheit von Jodid und Jodat 368; jodometrische Bestimmung mit einem Ferrosalz als Reduktor und Osmiumtetroxyd als Katalysator 369; bromojodometrische Bestimmung 369. — Farb-reaktion 443.
- Chlorbenzol, Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff 46.
- Chlorzink, technisches, maßanalytische Bestimmung des Zinks 466.
- Chrom, potentiometrische Bestimmung von Chrom und Vanadin in Ferrolegierungen und Edelstählen mit arseniger Säure in Gegenwart einer geringen Menge von Mangan als Katalysator 39. — Trennung, von Gallium 118; von Indium 133; von Thallium 138; von Titan 213, 214; von Beryllium 300. — Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktion zum Nachweis als Silberchromat 268.
- Chrombäder, Prüfung auf Schwefelsäure 310. — Bestimmung von  $\text{CrO}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  311. — Betriebskontrolle 310.
- Chromhydroxyd, Fällung 428.
- Chromioxyd, Bestimmung in Chrombädern 311.
- Chromkalialaun, Bestimmung des Gehaltes an freier Säure 230.
- Chromtrioxyd, Bestimmung in Chrombädern 311.
- Citronensäure, Nachweis 37. — Quantitative Ermittlung durch Überführung in Aceton 1. — Bestimmung im Wein 16.
- Coriander, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Cumarin, quantitative Bestimmung in *Melilotus officinalis* 176.
- Curcumatinktur, Umschlagsintervall 286.
- Curcumin, Verwendung als Adsorptionsindikator zur colorimetrischen Bestimmung von Beryllium 285.
- Curcumin-Farbstoffe 286.
- Curcumin S (Azoxiazodistilbentetrasulfosäure) 286.
- Destillationen 457.
- Destillierkolben 461.
- Diastatische Kraft, Bestimmung in Malz 52.
- Dicarbonsäureester, Bestimmung der Wasserlöslichkeit 199.
- Dichtigkeit von mit Kautschuk isolierten Drähten, Prüfung 63.
- Didym, Bestimmung in Katangapechblende 393.
- Diferuloylmethan, Farbstoff aus den Rhizomen von Curcumaarten (*Curcumin*) 286.
- Dinatriumphosphat, Reinigung von in ihm enthaltenem Natriumsulfat 35.
- $\alpha$ -Dinitrophenol, Trennung von  $\beta$ -Dinitrophenol 455.
- $\beta$ -Dinitrophenol, Trennung von  $\alpha$ -Dinitrophenol 455. — Herstellung 455.
- Dissoziationsstufen der Phosphorsäure, Unterscheidung 272.
- Drähte, mit Kautschuk isolierte, Prüfung der Dichtigkeit 63.
- Duotal (Kreosotkohlen säureester), Reaktion 236.
- Echtbaumwolleblau, Oxydationsindikator 455.
- Edelstähle, potentiometrische Bestimmung von Chrom und Vanadin mit arseniger Säure in Gegenwart einer geringen Menge von Mangan als Katalysator 39.
- Eindampfen von wärmeempfindlichen Substanzen mit Vakuumdampfheizung 372.
- Eisen, jodometrische Bestimmung, neben Kupfer 161; neben Zink 165, 169; neben Kupfer, Zink und Aluminium 169; mit der Quecksilberkathode 405, 407, 417; des Eisengehaltes in Überzügen von verzinktem Eisenblech 62; in Gesteinen 222; in Tobernit und Johannit 375; in Uranerzen 389; in Katangapechblende 392; in hochwertigem Rohzink 469. — Fällung als Sulfid 427. — Trennung, von Gallium 119, 120; von Indium 132; von Thallium 138; von Titan 206, 213; von Beryllium 290, 292, 300; von Zink 425. — Verhalten gegenüber korrosiven Angriffen 60.
- Eisenblech, Bestimmung des Eisengehaltes in Überzügen von verzinktem Eisenblech 62.

- Eisenhaltige Produkte, Bestimmung des Zinks 463.
- Eisenoxyd, colorimetrische Bestimmung in Bleimennige 230.
- Eisessig, Bestimmung von Spuren Quecksilber 480. — Gehalt an Quecksilber 480.
- Eiweiß, Nachweis, Isolierung und Bestimmung 64. — Bestimmung der Gesamt-trockenmasse und der Dichte 50.
- Eiweißkörper 64. — Bestimmung des Arginins 76.
- Elektrochemische Methoden 451.
- Elektrolyt-Zink, Analyse 468.
- Elektrometrische Titration, theoretische Grundlagen 453.
- Empfindlichkeit 372.
- Empfindlichkeitsgrenze 372.
- Engler-Destillierkolben, Modifikation 461.
- Erbium, Bestimmung in Katanga-pechblende 393. — Trennung, von Gallium 124, 128; von Ytterbium 149.
- Erbiumoxyd, Darstellung 149.
- Erdalkalien, Bestimmung in Katangazerzen 392, 394. — Trennung von Titan 213, 215.
- Erdalkaligruppe, Trennung der Metalle der Erdalkaligruppe 422.
- Erdalkalimetalle, Trennung, von Gallium 128; von Beryllium 303.
- Erden, seltene, Bestimmung, der Leitfähigkeit 147, 148; der Basizität 150; in Urannerzen 389. — Trennung auf Grund der verschiedenen Ionenradien 144.
- Erosionsbeständigkeit, Apparat zur Prüfung von Baustoffen 62.
- Erweichungspunkt von Gelatine, Bestimmung 234.
- Erze, sulfidische, Nachweis von Germanium 155. — Bestimmung des Zinks 465.
- Essigsäure, Bestimmung in Acetylcellulose 46.
- Ester der Mono- und Dicarbonsäuren, Bestimmung der Wasserlöslichkeit 199.
- Extraktstoffe, zuckerfreie, Änderung bei der Spritung von Traubenmosten 91.
- Fällungen, quantitative, bei extremen Konzentrationen 353. — Fraktionierte Fällung und Studien über den Einschluß von Fremdstoffen 279.
- Fällungsreaktionen 279.
- Fällungsvorgänge, Mechanismus 280, 281, 282.
- Färbeküpe, Bestimmung des Reduktionswertes 319.
- Farbreaktionen 438.
- Fenchel, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Ferrolegierungen, potentiometrische Bestimmung von Chrom und Vanadin mit arseniger Säure in Gegenwart einer geringen Menge von Mangan als Katalysator 39.
- Ferro-Phenantrolinkomplex-Ion, reversibler Oxydationsindikator für die Oxydimetrie 457.
- Ferrosulfatlösungen, Indikatorkorrekturen bei oxydimetrischen Titrationen (mit Bichromat- oder Vanadat-lösungen) 366.
- Ferrotitan, Bestimmung des Titans 207.
- Ferroverbindungen, Oxydation zu Ferriverbindungen in Gegenwart von Osmiumsäure mittels Chlorats 369.
- Fette, Bestimmung der Jodbromzahl 172, 226.
- Fettsäuren, freie, Bestimmung in Schmierfetten 308.
- Feuchtigkeit von Kohlen, Bestimmung 55.
- D-Filtertiegel (Porzellan-Filtertiegel), Verwendung für exakte Bestimmungen 354.
- Fischmehl, Bestimmung des Jods 102.
- Flammengeschwindigkeit, Bestimmung auf photographischem Weg 372.
- Fleisch, Nachweis beginnender Zersetzung 52.
- Flüchtigkeit von Mineralölen, Bestimmung 310.
- Flüssigkeiten, Bestimmung des Brechungsindex 450; organische, schwer lösliche, Bestimmung der Wasserlöslichkeit 199; flüchtige, Bestimmung der Komponenten von Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten 373. — Dunkel gefärbte, Titration unter Verwendung weißer Titrierstäbchen 362. — Apparat zur Bestimmung gelöster flüchtiger Lösungsmittel 200.
- Flugstaub, Bestimmung des Thalliums 348.
- Fluor, Atomgewicht 360.
- Flußsäure, maßanalytische Bestimmung in Ätzbädern 231; freie, in



- Gemischen mit Schwefelsäure, maß-analytische Bestimmung 363.
- Flußspate, Bestimmung des Zinks 465.
- Formaldehyd, Farbreaktion 440.
- Fraktionierte Fällung und Studien über den Einschluß von Fremdstoffen 279.
- Fructose, Bestimmung des Verhältnisses zu Glucose bei der Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und Süßweinen 85, 88.
- Gadolinium, Bestimmung der Löslichkeit von Gadoliniumoxalat 147.
- Gadoliniumoxalat, Bestimmung der Löslichkeit 147.
- Gallium, gewichtsanalytische Bestimmung 110. — Trennung, von Zink 112, 125; von Cadmium 112, 113, 126; von Kobalt und Nickel 112, 113, 128; von Mangan 112, 114, 127; von Beryllium 112, 114; von Thallium 112, 115; von 3- und 4-wertigen Metallen 115; von Aluminium 115, 118; von Chrom 118; von Indium 118; von Uran 119; von Eisen 119, 120; von Titan 121; von Zirkon 121, 122; von Thorium 121, 122; von Vanadin 123; von den seltenen Erdmetallen, Cer, Yttrium, Erbium, Scandium 124, 128; von Blei 127; von Magnesium 128; von den Erdalkalimetallen 128; von Lanthan 128; von Praseodym 128; von Neodym 128.
- Gasanalyse, Gasmeßbürette mit selbsttätiger Nullpunktseinstellung 201.
- Gasanalytische Methoden 200.
- Gase, brennbare, Bestimmung in Gasgemischen 200.
- Gasgemische, Bestimmung der brennbaren Gase 200.
- Gasmeßbürette mit selbsttätiger Nullpunktseinstellung 201.
- Gekrätz (Zink-Gekrätz), Analyse 468.
- Gelatine, Laboratoriumsapparatur zur Bestimmung des Gelatiniervermögens 233. — Bestimmung, des Wasseraufnahmevermögens 233; des Erweichungspunktes 234.
- Germanit, Analyse 158.
- Germanium, spektroskopischer Nachweis 152. — Trennung von Arsen 156. — Anreicherung durch Destillation 154. — Apparat zur Anreicherung durch Destillation 154.
- Germaniumdioxid, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser, Säuren und Basen 158.
- Geschirre, irdene, Abgabe von Blei 51.
- Gespritzte Traubenmoste 81. — Unterscheidung von mittels Gärung hergestellten Süßweinen 83. — Änderung des Gehaltes an zuckerfreien Extraktstoffen bei der Spritzung von Traubenmosten 91.
- Gesteine, Bestimmung, von Titan und Eisen 222; des Berylliums 295, 296; der radioaktiven Bestandteile 398.
- Gewebe, tierisches, quantitative Bestimmung des Guanins 77.
- Gewürze, Gehalt an ätherischem Öl 222.
- Gips, Bestimmung der Löslichkeit in wässrigen Lösungen von Alkoholen 199.
- Gipszement, Einfluß von Alkohol auf die Erhärtung 199.
- Glas 227. — Bestimmung des Alkaligehaltes 227.
- Glasröhrchen zum Titrieren dunkel gefärbter Flüssigkeiten 362.
- Glasuren, Prüfung der Wetterbeständigkeit mit Hilfe der Standard-Griesprobe 227.
- Globulin, Bestimmung 64, 65.
- Glucose, Bestimmung des Verhältnisses zu Fructose bei der Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und Süßweinen 85, 88.
- Glutarsäure-Diäthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Glutathion, Titration mit Stärke als Indikator 370.
- Glycerin, Bestimmung zur Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und Süßweinen 86, 88.
- Glykokoll, Bestimmung 67.
- Grenzkonzentration 372.
- Grenzverhältnis 372.
- Guajakol, Reaktion 236.
- Guajakolpräparate, Reaktionen 236.
- Guajakolsulfosaures Kalium siehe Thiocol.
- Guanase, Darstellung der Fermentlösung 77.
- Guanin, Bestimmung in tierischen Geweben 77.
- Halogen-Ionen, Titration mit Quecksilbernitratlösung 370.
- Handelskresole, Bestimmung von o-Kresol 237.
- Handelszink, Bestimmung von Antimon, Zinn und Blei 468. — Untersuchung 468.

- Harn, Bestimmung, des Harnstoffs 71; kleiner Mengen Quecksilber 476.
- Harnstoff, Bestimmung, im tierischen Material 68; im Harn 70, 71. — Mikroureometer zur Messung des aus Harnstoff freigemachten Stickstoffs 71.
- Hartblei, Bestimmung des Bleis 257.
- Helianthin (Methylorange III), Verwendung zur Herstellung unveränderlicher Vergleichslösungen für die colorimetrische Bestimmung des Titans 222.
- Hilfstabelle zum Ablesen des Faktors verdünnter Normallösungen 371.
- Histamin, Isolierung aus der Magenschleimhaut 79.
- Hydrochinon, optische Methoden zum Studium reversibler organischer Oxydations-Reduktionssysteme 283.
- Indikatoren 454. — Für visuelle Titration 455, 456. — Achromatische Indikatoren 455.
- Indikatorenkunde, Neuerungen 454.
- Indikatorpapiere, Herstellung mit Bleisalzen 463.
- Indium, Bestimmung, als Hydroxyd 129; als Sulfid 129; potentiometrische Bestimmung 133. — Trennung von Gallium 118; von Zink 130; von Nickel 130; von Kobalt 131; von Mangan 131; von Aluminium 132; von Eisen 132; von Chrom 133.
- Ingwer, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Jod, Bestimmung in Seefischen und Fischmehl 102. — Messung der Adsorption an Stärke 457. — Atomgewicht 359, 361.
- Jodate, quantitative Bestimmung in Gegenwart von Hypochloriten, Bromaten und Chloraten 344.
- Jodbromzahl von Fetten, Bestimmung 226. — Schnellbestimmung 172.
- Jodide, Bestimmung bei Anwesenheit von Chloriden und Bromiden 364.
- Jodoformreaktion auf Aceton, Äthylalkohol, Acetaldehyd und Milchsäure, Empfindlichkeit 335, 343.
- Jodstärke, Untersuchung der Jodstärke-Reaktion 455.
- Jodzahl, Bestimmung in handelsüblichen Schmierölen 307.
- Johannit, Bestimmung von Uran, Kupfer und Eisen 375.
- Kakao, Untersuchung 223. — Nachweis der Solubilisierung und Bestimmung des Solubilisierungsgrades von Kakao 223.
- Kakaopulver, Nachweis der Solubilisierung 223.
- Kalium, Bestimmung als Sulfat 321, 325, 328.
- Kaliumchlorid, physikalische Bestimmung in Sylviniten 35. — Pflanzlichen Ursprungs, Analyse 361.
- Kaliumnitrat, Bestimmung, des Unlöslichen 315; der Neutralität 315; des Gesamtchlorgehaltes 315; von Jodat und Nitrit 315; von Phosphat 315; von Sulfat 315; von Erdalkalien 315; von Schwermetallen 315; von Eisen 315. — Reinheitsprüfung 315.
- Kaliumrhodanid, Fällung mit Bleiacetat 281.
- Kalkstickstoff, Bestimmung des Stickstoffs bei Gegenwart von Nitrat 331.
- Kapazität von Trockenmitteln, Ermittlung 318.
- Kartoffelstärke, Adsorptionsfähigkeit für Jod 457.
- Katangaerze, Analyse 388, 391. — Untersuchung des Verhältnisses von Blei zu Uran 397.
- Katangapecthblende, Untersuchung 396.
- Kautschuk, vulkanisierter, Bestimmung des Schwefels 320. — Beeinflussung der Zug-Dehnungskurve durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft 320.
- Kiese, Bestimmung von Zink 465.
- Kieselsäure, Bestimmung in Ultramarin 274. — Trennung von Titan 213, 217.
- Kieselsäurefreies Porzellan, Herstellung 373.
- Kjeldahl-Stickstoff, Bestimmung unter Abtreiben des Ammoniaks durch direkten Dampf 34.
- Kobalt, quantitative Bestimmung, mit Anthranilsäure 241; mit der Quecksilberkathode 405, 407; in Katangaerz 392, 394. — Trennung, von Gallium 112, 113, 128; von Indium 131; von Thallium 140; von Titan 213, 215; von Beryllium 303, 304.
- Kohlen, Bestimmung der Feuchtigkeit 55.
- Kohlendioxyd, Dichte 360.

- Kohlenoxyd, Dichte 360.  
 Kohlensäure, gelöste, Bestimmung der Veränderungen 200.  
 Kohlenstoff, Atomgewicht 360.  
 Kohlenwasserstoffe, aliphatische chlorierte, Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff 45.  
 Koks, Druckfestigkeit 55.  
 Komplex-Ionen, elektrochemische Bestimmung 451.  
 Komponenten von Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten, Bestimmung 373.  
 Konzentrate, thalliumreiche, Bestimmung des Thalliums 351; australische, Bestimmung von Blei und Zink 466.  
 Korrektionswerte für den Wärmeaustausch bei der calorimetrischen Untersuchung von Brennstoffen 54.  
 Korrosion von Werkstoffen 58.  
 Bestimmung des Gewichtsverlustes bei Korrosionsversuchen 58. — Methoden und Apparate zur Korrosionsprüfung von Metallen 58.  
 Korrosionsbeständigkeit, Apparat zur Prüfung von Baustoffen 62.  
 Korrosionskurzprüfungen 59.  
 Kraft, diastatische, Bestimmung in Malz 52.  
 Kreatin, quantitative Bestimmung im Muskel 75.  
 Kreosolsulfosaures Kalium, Reaktion 237.  
 Kreosotal, Reaktion 236.  
 Kreosotkohlen säureester siehe Duotal.  
 o-Kresol, Bestimmung in Handelskresolen 237.  
 Krypton, Atomgewicht 358.  
 Kümmel, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.  
 Küpometer, Apparat zur Bestimmung des Reduktionswertes von Färbeküpen 319.  
 Kupfer, Bestimmung, von Kupfer, Arsen und Quecksilber in einer Lösung, die alle drei Elemente neben Eisensalzen enthält 471; mit Anthranilsäure 241, 245; mit der Quecksilberkathode 407; jodometrische Bestimmung, neben Eisen 161; neben Zink 164; neben Eisen, Zink und Aluminium 169; in Tobernit und Johannit 375; in Katangaerz 391. — Trennung von Thallium 142.  
 Kupferacetat, Nachweis, von Eisen 313; von Schwermetallen 313. — Bestimmung, der unlöslichen Substanz 313; des Sulfats 313; der Alkalisalze 313; von Chlorid 313. — Reinheitsprüfung 313.  
 Kupferniträt, Bestimmung, der unlöslichen Substanz 313; von Chlorid 313; von Sulfat 314; der Alkalisalze 314. — Reinheitsprüfung 313.  
 Kupferoxyd, Reinheitsprüfung 318. — Gehalt an Chlor 318.  
 Laboratoriumsapparatur zur Bestimmung des Gelatiniervermögens von Agar und Gelatine 233.  
 Laboratoriumsverdampfer 460.  
 Lanthan, Bestimmung, der Löslichkeit von Lanthanoxalat 147, 148; in Katangapechblende 393. — Trennung von Gallium 128. — Atomgewicht 359.  
 Lanthanoxalat, Bestimmung der Löslichkeit 147, 148.  
 Legierungen, mercurimetrische Bestimmung des Silbers 346, 348; zinkhaltige, Bestimmung des Zinks 466; zinn- und antimonhaltige, Bestimmung des Bleis 257. — Niedrigschmelzende, Trennung von Cadmium und Wismut 469.  
 Leistungsfaktor von Schmierölen 308.  
 Löslichkeit, von Acetylcellulose, Bestimmung 47; von Calciumsulfat und von Gips, Bestimmung in wässrigen Lösungen von Alkoholen 199; von Säurecaseinen, Bestimmung 233.  
 Lösungen, Bestimmung nach dem Interferometerprinzip 451; verdünnte, Bestimmung des Brechungsindex 450.  
 Lösungsmittel 43. — Organische Lösungsmittel, Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff 45. — Apparat zur Untersuchung nach der Siedeanalyse kleiner Substanzmengen 461. — Flüchtige, gelöste, Apparat zur Bestimmung in Wasser und anderen Flüssigkeiten 200.  
 Lösungsmittelgemische, Apparat zur Untersuchung nach der Siedeanalyse kleiner Substanzmengen 461.  
 Lorbeerblatt, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.  
 Luft, Bestimmung von Spuren Quecksilber 480. — Gehalt an Quecksilber 480.

- Macis, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Magenschleimhaut, Isolierung des Histamins 79.
- Magnesium, Trennung, von Gallium 128; von Titan 205, 213, 215, 216; von Beryllium 303.
- Magnesiumperchlorat als Trocknungsmittel, Ermittlung der Kapazität 318.
- Maisstärke, Adsorptionsfähigkeit für Jod 457.
- Majoran, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Malonsäure-Diäthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Malz, Bestimmung der diastatischen Kraft 52.
- Mangan, Bestimmung, neben Zink 29; in Katangaerz 392, 394. — Trennung, von Gallium 112, 114, 127; von Indium 131; von Thallium 137; von Titan 206, 215; von Beryllium 303, 304; von Zink 425, 426.
- Mangansalze, quantitative Umsetzung in Permanganat 366.
- Maßanalyse 362. — Verwendung von Chloramin T 365.
- Material, tierisches, Bestimmung des Harnstoffs 68, 70; biologisches, quantitative Bestimmung, kleinster Mengen Ammoniak 72; des Gesamtstickstoffs 72, 75; thalliumhaltige, Bestimmung des Thalliums 348, 351.
- Melilotsäure, quantitative Bestimmung in *Melilotus officinalis* 176.
- Melilotus officinalis*, Bestimmung von Cumarin und Melilotsäure 176.
- Mennige, gasvolumetrische Bestimmung des Bleidioxids 180. — Analyse 400.
- Mercuriammoniumchlorid, Bestimmung 473.
- Mercuri-Ion, volumetrische Bestimmung 473.
- Mercurimetrie, Verwendung für die Silberbestimmung 345.
- Mercurioxyd, Bestimmung 473.
- Mercurisalzlösungen, Bestimmung von Quecksilber 364.
- Mercurochlorid, Bestimmung der Löslichkeit 37.
- Messing, Bestimmung des Zinks 466. — Schnellanalyse 467.
- Metalle, Nachweis von Germanium 155. — Quantitative Bestimmung mit Anthranilsäure 241. — Metalle der Schwefelammonium- und der Erdalkaligruppe, Trennung 422. — Methoden und Apparate zur Korrosionsprüfung von Metallen 58. — Verhalten verschiedener Metalle gegenüber korrosiven Angriffen 60. — Seltene Metalle 109.
- Metallteile, verzinkte, Beständigkeit 62.
- Methylacetat, Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff 46.
- Methylalkohol, Bestimmung des Gehaltes wässriger Lösungen an Methylalkohol mittels des Eintauchrefraktometers 448. — Refraktationsindices wässriger Lösungen von Methylalkohol 449.
- Methylrot als Indikator 454.
- Mikroureometer, Apparat zur Messung des aus Harnstoff frei gemachten Stickstoffs 71.
- Milchsäure, Bestimmung zur Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und Süßweinen 84. — Empfindlichkeit der Jodoformreaktion auf Milchsäure 341.
- Mineralien, Nachweis von Germanium 155. — Bestimmung der radioaktiven Bestandteile 398.
- Mineralöl, Bestimmung in Schmierfetten 307. — Prüfung der Flüchtigkeit 310.
- Mineralquellen, Untersuchung auf Radioaktivität 399.
- Mineralwasser, Bestimmung des Urans 399.
- Molybdän, Bestimmung in Katangaerz 392. — Trennung, von Uran 379; von Beryllium 303.
- Monocarbonsäureester, Bestimmung der Wasserlöslichkeit 199.
- Monosulfid-Schwefel, Bestimmung in Ultramarin 274.
- Morogoroerze, Analyse 391.
- Muscarin DH, Oxydationsindikator 455.
- Muskatnuß, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Muskel, quantitative Bestimmung des Kreatins 75.
- Natrium, Bestimmung als Sulfat 321, 323, 326; jodometrische Bestimmung als Natriumzinkuranylacetat 100.
- Natriumcarbonat, Bestimmung neben Natriumhydroxyd 364.
- Natriumfluorid, Bestimmung, des Unlöslichen 315; des Chlorids 316; der freien Säure 316; von freiem Alkali 316; von Natriumsilicofluorid 316;



- von Sulfat 316; von Sulfit 316; von Schwermetallen 316; von Eisen 316. — Reinheitsprüfung 315.
- Natriumhydroxyd, Bestimmung neben Natriumcarbonat 364. — Als Trockenmittel, Ermittlung der Kapazität 319.
- Natriumnitrit, Bestimmung, des Unlöslichen 316; des Reingehalts 316; von Chlorid 317; von Sulfat 317; von Calcium 317; von Schwermetallen 317; von Eisen 317; von Kalium 317. — Reinheitsprüfung 317.
- Natriumoxalat, Fällung mit Bleirhodanid 282.
- Natriumsulfat als Trockenmittel, Ermittlung der Kapazität 319.
- Nelken, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Neodym, Bestimmung, mit Hilfe der photographischen Absorptionsspektralanalyse 148; der Basizität 151; der Löslichkeit von Neodymoxalat 147, 148. — Trennung von Gallium 128.
- Neodymoxalat, Bestimmung der Löslichkeit 147, 148.
- Nephelometrische Untersuchung, Festsetzung des Trübungswertes 37.
- Neumethylenblau, Oxydationsindikator 455.
- Neutralöle, Bestimmung in Phenolatlösungen 232.
- Nickel, quantitative Bestimmung, mit Anthranilsäure 241, 244; mit der Quecksilberkathode 405, 407, 418; in Katangaerz 392, 394. — Trennung, von Gallium 112, 113, 128; von Indium 130; von Thallium 139; von Titan 205, 213, 215; von Beryllium 303, 304; von Zink 425, 426, 464.
- Nicotin, polarimetrische Bestimmung in Tabak und Tabakrauch 188.
- Nilblau 2B, Oxydationsindikator 455.
- Niob, Trennung von Titan 218.
- Nitrate, Farbreaktion 445.
- Nitratstickstoff, Bestimmung 105.
- Nitrit, Bestimmung in Pökelsalzen 52.
- Nitrobenzol, Nachweis 44.
- Normallösungen, verdünnte, Hilfstabelle zum Ablesen des Faktors 371.
- Nullpunktstellung, selbsttätige, an Gasmessbüretten 201.
- Öle Bestimmung der Säurezahl unter Verwendung von Alkaliblau 6B als Indikator 457. — Prüfung in Paraffinen nach der Taumethode 232. — Dickflüssige, Prüfung mit dem Saybolt-Viscosimeter 38. — Ätherische, Gehalt von Gewürzen an ätherischem Öl 222.
- Ölprüfmaschinen zur Untersuchung von Schmiermitteln 308.
- Oenanthsäure-Äthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Organe, tierische, Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber 476.
- Organische Flüssigkeiten, schwer lösliche, Bestimmung der Wasserlöslichkeit 199.
- Organische Lösungsmittel, Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff 45.
- Oxalsäure, wasserfreie, Herstellung 365.
- Oxalsäurelösungen, Titerbeständigkeit 365.
- 1, 2, 5, 8-Oxyanthrachinon, Verwendung als Adsorptionsindikator zur colorimetrischen Bestimmung von Beryllium 285.
- Oxyd, schwarzes, Bestimmung der Oxydationsstufen des Urans 375.
- Oxydationsindikatoren 455. — Ferro-Phenantrolin-komplex-Ion, reversibler Oxydationsindikator 457.
- Oxydationsmittel, Bestimmung, durch Messung der Stärke des Reststroms 452; im Blut 453.
- Oxydations-Reduktionssysteme, reversible organische, optische Methoden zur Untersuchung 282.
- Oxydimetrie, Ferro-Phenantrolin-komplex-Ion, reversibler Oxydationsindikator 457.
- Paprika, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Paraffine, Bestimmung in Braunkohlenteer 55. — Prüfung auf ihren Ölgehalt nach der Taumethode 232.
- Pegmatit, Bestimmung des Berylliums 291, 295, 296.
- Pelargonsäure-Äthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Permanganat, jodometrische Bestimmung 366. — Zersetzung in alkalischer Lösung 365.
- Peroxydase, Bestimmung der Aktivität 234.
- Pfeffer, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Phenacetin, Bestimmung 31.

- Phenolatlösungen, Bestimmung der Neutralöle 232.
- Phenolphthalein, Bestimmung der nichtflüchtigen Substanz 317. — Reinheitsprüfung 317.
- Phenosafranin, Oxydationsindikator 455.
- Phloroglucin, Farbreaktion 439.
- Phosphate, elektrometrische Bestimmung mit der Antimonelektrode 453. — Analyse 306.
- Phosphorsäure, elektrometrische Bestimmung mit der Antimonelektrode 453; wasserlösliche, Bestimmung in Superphosphat 454; Bestimmung in Katangapechblende 392. — Trennung, von Titan 213, 217; von Aluminium 277; von Beryllium 277. — Unterscheidung der drei Dissoziationsstufen 272.
- Photoelektrische Zelle, Anwendungsmöglichkeiten in der chemischen Analyse 38.
- $p_H$ -Wert, Bestimmung zum Nachweis beginnender Zersetzung des Fleisches 53.
- Pimelinsäure-Diäthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Piment, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Pinen, Farbreaktion 439.
- Pipette, Verwendung bei der langsamen stillen Verbrennung von Gasen in Gasgemischen 201.
- Plasma, Bestimmung des Harnstoffs 68.
- Platin, Schmelztemperatur 372.
- Pökelsalze, Bestimmung des Nitritgehaltes 52.
- Porzellan, kieselensäurefreies, Herstellung 373.
- Potentiometrische Titrationsen, theoretische Erörterungen über den Verlauf der Kurve 453.
- Praseodym, Bestimmung, mit Hilfe der photographischen Absorptionsspektralanalyse 148; der Löslichkeit von Praseodymoxalat 147, 148. — Trennung von Gallium 128.
- Praseodymoxalat, Bestimmung der Löslichkeit 147, 148.
- Produkte, eisenhaltige, Bestimmung des Zinks 463.
- Propionsäure-Äthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Quecksilber 470. — Nachweis 474. — Bestimmung, mit der flüssigen Quecksilberkathode 406; nach der Cyanidmethode 470; mit Kupferron 470; als Sulfid aus saurer Lösung 473; volumetrische Bestimmung 473; von Quecksilber, Kupfer und Arsen in einer Lösung, die alle drei Elemente neben Eisensalzen enthält 471; im Quecksilbercyanid 470; im Harn, Stuhl, tierischen Organen 476; Schnellbestimmung in Mercurisalzlösungen 364; kleiner Mengen 473, 476; nephelometrische Bestimmung kleiner Mengen 474; kleiner in metallischem Zustand vorliegender Mengen 475; colorimetrische Bestimmung 476; elektrolitische Bestimmung kleiner Mengen 477. — Trennung von Thallium 141. — Reinigung 402. — Siehe auch unter Mercuri-Ion und Mercurioxyd.
- Quecksilbercyanid, Bestimmung des Quecksilbers 470.
- Quecksilberkathode, Brauchbarkeit 401.
- Quellbarkeit, Bestimmung von Acetylcellulose 46.
- Radioaktive Bestandteile, Bestimmung in Mineralien und Gesteinen 398.
- Radioaktivität von portugiesischen Mineralquellen, Untersuchung 399.
- Reagenzien, analytisch chemische, Reinheitsprüfung 312.
- Reduktionswert von Färbeküpen, Bestimmung 319.
- Refraktionsindices wässriger Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol, Bestimmung 449.
- Refraktometrie 448.
- Resorcin, Nachweis 37. — Farbreaktion 443.
- Rhodanid-Ion, Titration mit Quecksilbernitratlösung 370.
- Rohchloride, Bestimmung des Thalliums 351.
- Rohrzucker, polarimetrische Bestimmung in Schokolade 224.
- Rohzink, hochwertiges, Bestimmung, von Blei und Cadmium 468; von Eisen 469.
- Rostschuttforschung 61.
- Rostschutzmittel 61.
- Rotguß, Bestimmung des Zinks 466.
- Säure, freie, Bestimmung in Chromkalialaun 230; flüchtige, Bestimmung zur Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten und Süßweinen 87, 88.

- Säurecaseine, Bestimmung der Löslichkeit 233.
- Säurezahl von Ölen, Bestimmung unter Verwendung von Alkaliblauf 6B als Indikator 457.
- Safran, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Salicylsäure, Verwendung als alkalimetrische Ursubstanz 363.
- Salzgemische, Schmelzkurven 372.
- Salzsäure, Bestimmung von Spuren Quecksilber 480. — Gehalt an Quecksilber 480.
- Samarium, Bestimmung der Löslichkeit von Samariumoxalat 147, 148.
- Samariumoxalat, Bestimmung der Löslichkeit 147, 148.
- Sauerstoff, Bestimmung durch Messung der Stärke des Reststromes 452. — Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln 45, 46.
- Saybolt-Viscosimeter 38.
- Scandium, Trennung von Gallium 124, 128.
- Schellfisch, Bestimmung des Jods 103.
- Schmelzkurven von Salzgemischen 372.
- Schmelzpunkte 372.
- Schmierfähigkeit, Feststellung auf Grund des Viscositätsverlusts der Schmieröle bei der Verdünnung 309.
- Schmierfette, Bestimmung, des Mineralöls 307; der freien Fettsäuren 308; der Viscosität 308.
- Schmiermittel 307. — Prüfung der Widerstandsfähigkeit 309.
- Schmieröle, handelsübliche, Bestimmung der Jodzahl 307. — Untersuchung an Ölprüfmaschinen 308. — Automobil-Schmieröle, Untersuchung 308. — Analyse nach physikalischen Methoden 309. — Leistungsfaktor 308. — Viscositätsverlust der Schmieröle bei der Verdünnung, ein Merkmal für die Schmierfähigkeit 309.
- Schokolade, Untersuchung 223. — Polarimetrische Bestimmung des Rohrzuckers 224.
- Schwefel, Bestimmung, in Ultramarin 274; in vulkanisiertem Kautschuk 320.
- Schwefelammoniumgruppe, Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 422, 426.
- Schwefelsäure, Bestimmung in Chrombädern 310; maßanalytische Bestimmung in Ätzbädern 231; in Gemischen mit freier Flußsäure, maßanalytische Bestimmung 363; konz., Bestimmung von Spuren Quecksilber 480. — Gehalt an Quecksilber 480. — Fällung, mit Bleibromid 280; mit Bariumchlorid 281; mit Bleichlorid 281; mit Bleirhodanid 282.
- Seefische, Bestimmung des Jods 102.
- Seidengewebe, Bestimmung der Seidenqualität 234.
- Seidenqualität im Seidengewebe, Bestimmung 234.
- Selen, Trennung von Thallium 144. — Atomgewicht 362.
- Senfsamen, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Serum, Bestimmung, von Albumin und Globulin 65; des Harnstoffs 68.
- Serumalbumin, Bestimmung 64; in Blutplasma und Serum 65.
- Serumglobulin, Bestimmung 64; in Blutplasma und Serum 65.
- SH-Verbindungen, Titration mit Stärke als Indikator 370.
- Silber, Bestimmung mit der Quecksilberkathode 407. — Mercurimetrische Titration 345; in Legierungen 346, 348. — Trennung von Thallium 140.
- Silberchlorid, Bestimmung der Löslichkeit 37. — Löslichkeit in Wasser 361.
- Silberniederschläge, glatte, festhaltende und an der Luft gewichtskonstante, Gewinnung aus schwach saurer, borfluorwasserstoffsaurer Silberlösung 452.
- Silberselenid, Synthese 362.
- Silicate, Nachweis von Germanium 155.
- Silicatgesteine, Bestimmung des Berylliums 298.
- Soda, Bedeutung des spezifischen Gewichts für die Beurteilung bei der Glasschmelze 229.
- Solubilisierung von Kakao, Nachweis 223.
- Solubilisierungsgrad von Kakao, Bestimmung 223.
- Spinat, Reaktion 239.



- Stähle, Bestimmung des Urans 397; hochlegierte, Bestimmung des Berylliums 275; aluminiumfreie, Bestimmung des Berylliums 306; hochlegierte und unlegierte, Bestimmung kleiner Mengen von Titan 208, 209, 210, 212.
- Starrheit von Agar, Prüfung 234.
- Sternanis, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Stickoxydul, Normallitergewicht 359.
- Stickstoff, quantitative Bestimmung, in biologischem Material 72, 75; in Kalkstickstoff bei Gegenwart von Nitrat 331; jodometrische und manometrische Bestimmung mittels Hypobromits 73, 74. — Mikroureometer zur Messung des aus Harnstoff freigemachten Stickstoffs 71. — Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln 45, 46. — Atomgewicht 360.
- Stoffe, mehrwertige, Gleichungen für die Titrationskonstanten 371. — Schwerflüchtige, hochsiedende, Vakuumdestillation 459.
- Stoffgemische, Darstellung der Untersuchungsergebnisse 229.
- Stuhl, Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber 476.
- Suberinsäure-Diäthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Substanzen, thalliumreiche, Bestimmung des Thalliums 351. — Wärmeempfindliche, Eindampfen und Trocknen mit Vakuumdampfheizung 372.
- Süßweine, analytische Unterscheidung von gespritzten Traubenmosten 83.
- Sulfanilsäureazodiphenylaminsulfosäure (Curcumin) 286.
- Sulfate, Fällung bei extremen Konzentrationen 353.
- Sulfat-Ionen, Bestimmung in Verchromungsbädern 231.
- Superphosphat, Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure 454.
- Sylvinit, physikalische Bestimmung des Kaliumchlorids 35.
- System mit mehr als zwei unbekannten Komponenten, indirekte Analyse 35.
- Tabak, polarimetrische Bestimmung von Nicotin 188.
- Tabakrauch, polarimetrische Bestimmung von Nicotin 188.
- Tantal, Trennung von Titan 218.
- Taumethode, technisch-chemische Anwendungen 231.
- Technische Analyse 229.
- Tellur, Atomgewicht 362.
- Thallium, Bestimmung, als Chromat 135; in Flugstaub und anderen Materialien 348. — Trennung, von Gallium 112, 115; von Blei 136; von Mangan 137; von Aluminium 137; von Eisen 138; von Chrom 138; von Zink 138, 139; von Cadmium 138, 139; von Nickel 139; von Kobalt 140; von Silber 140; von Quecksilber 141; von Kupfer 142; von Wismut 142; von Arsen 143; von Antimon 143; von Zinn 143; von Selen 144; von Beryllium 303, 304. — Atomgewicht 361.
- Thalliumhaltige Materialien, Bestimmung des Thalliums 348, 351.
- Thalliumreiche Substanzen (Konzentrate, Rohchloride), Bestimmung des Thalliums 351.
- Thiocol (Guajakolsulfosaures Kalium), Reaktion 236.
- Thiosulfatlösungen, Einstellen unter Verwendung von Cerisulfat 367.
- Thorium, Bestimmung, in Uranerzen 388; in Katangapechblende 393; in Mineralien und Gesteinen 398. — Trennung, von Gallium 121, 122; von Beryllium 300.
- Thulium, Trennung von Ytterbium 149.
- Thymolphthalein als Indikator 454.
- Tierisches Gewebe, quantitative Bestimmung des Guanins 77.
- Tierisches Material, Bestimmung des Harnstoffs 68, 70.
- Tierische Organe, Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber 476.
- Titan, Bestimmung 203, 204; in Ferrotitan 207; in Titanchromstahl 210; in Gesteinen 222; in Katangapechblende 392; kleiner Mengen neben viel Eisen und anderen Metallen 204; kleiner Mengen in hochlegierten Stählen 208, 209, 210, 212; in unlegierten Stählen 208. — Trennung, von Gallium 121; von Aluminium 205, 213; von Calcium und Magnesium 205, 213, 215, 216; von Nickel 205,



- 213, 215; von Mangan 206, 215; von Eisen 206, 213; von Zirkon 206; von Uran 213, 216; von Erdalkalimetallen, Beryllium, den Sesqui- und Monoxyden, sowie der Kieselsäure und Phosphorsäure 213, 215, 216, 217; von Chrom 213, 214; von Zink 213, 215; von Kobalt 213, 215; von Barium 216; von Niob und Tantal 218; von Beryllium 213, 216, 296, 297, 300. — Verwendung von Helianthin (Methylorange III) zur Herstellung unveränderlicher Vergleichslösungen für die colorimetrische Bestimmung des Titans 222.
- Titanchromstahl, Bestimmung des Titans 210.
- Titansäure, colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen mit Wasserstoffsuperoxyd 221.
- Titration, elektrometrische, theoretische Grundlagen 453. — Potentiometrische Titration, theoretische Erörterungen über den Verlauf der Kurve 453. — Visuelle Titration, Indikatoren 455, 456.
- Titrationskonstante mehrwertiger Stoffe, Gleichungen 371.
- Titriergestell aus Holz 332.
- Titrierröhrchen zum Titrieren dunkelgefärbter Flüssigkeiten 362.
- Titrierstäbchen zum Titrieren dunkelgefärbter Flüssigkeiten 362.
- Tobernit, Bestimmung von Uran, Kupfer und Eisen 375.
- Toluol, Nachweis 45. — Reinheitsprüfung 312.
- Tonerde, Bestimmung in Ultramarin 274.
- Traubenmoste, gespritzte 81. — Unterscheidung von mittels Gärung hergestellten Süßweinen 83. — Änderung des Gehaltes an zuckerfreien Extraktstoffen bei der Spritzung von Traubenmosten 91.
- Treibstoffbehälter, Verwendung von Aluminium 63.
- Trichloräthylen, Nachweis von Benzol in Mischungen mit Trichloräthylen 44.
- Trockenmittel, Ermittlung der Kapazität von Trockenmitteln, die in Gasmasken verwendet werden sollen 318.
- Trocknen von wärmeempfindlichen Substanzen mit Vakuumdampfeheizung 372.
- Trübungen, Empfindlichkeit der photometrischen Bestimmung des Auftretens von Trübungen mit dem Tyndallometer und dem Pulfrich-Stufenphotometer 37. — Festsetzung der Trübungswerte bei nephelometrischen Bestimmungen 37.
- Turmaline, Bestimmung des Berylliums 295.
- Ultramarine, reine, synthetische, Analyse 273.
- Umbelliferon, Nachweis 36.
- Uran, Fällung, mit Ammoniak 376; als Phosphat 376; volumetrische Bestimmung 376; vierwertiges Uran, Bestimmung, in Gegenwart von Ameisensäure durch Titration mit Permanganat 380; mit Permanganat nach erfolgter Reduktion der Uranylösung mit metallischem Blei 381; in Uranerzen 373, 393; in Tobernit und Johannit 375; der Oxydationsstufen des Urans im schwarzen Oxyd 375; im Stahl 397; in Katangapechblende 393; in Mineralwasser und seine Beziehung zum Radiumgehalt 399; potentiometrische Titration mit Kaliumpermanganat 382; elektrometrische Titration mit Cerisulfat 382, 385; volumetrische Titration mit Titan-(3)-chlorid 397. — Bestimmung und Trennung 375. — Trennung, von Gallium 119; von Titan 213, 216; von Alkalien und alkalischen Erden 376; von Vanadin 378, 379; von Molybdän und Wolfram 379. — Untersuchung des Verhältnisses zu Blei in Uranerzen 397.
- Uranerze, volumetrische Bestimmung von Uran, Vanadin, Kupfer und Eisen 373. — Untersuchung 387. — Untersuchung des Verhältnisses von Blei zu Uran 397.
- Uranit, Analyse 396.
- Uranpechblende, Analyse 387.
- Ursubstanz, alkalimetrische, Verwendung von Salicylsäure als alkalimetrische Ursubstanz 363.
- Vakuumdampfeheizung zum Eindampfen und Trocknen wärmeempfindlicher Substanzen 372.
- Vakuumdestillationen, Erörterungen für das Arbeiten 457. — Vakuumdestillation schwerflüchtiger hochsiedender Stoffe 459. — Vorlage 460.

- Valeriansäure-Äthylester, Bestimmung der Löslichkeit in Wasser 200.
- Vanadin, potentiometrische Bestimmung von Vanadin und Chrom in Ferrolegierungen und Edelstählen mit arseniger Säure in Gegenwart einer geringen Menge von Mangan als Katalysator 39. — Trennung, von Gallium 123; von Beryllium 300; von Uran 378, 379.
- Verchromungsbäder, Bestimmung von Sulfat-Ionen 231.
- Verdampfung 372.
- Verunreinigungen, Bestimmung in unreinem Zink 468.
- Viscosimeter 38.
- Viscosität, Bestimmung, von Acetylcellulose 47; des Mineralöls in Schmierfetten 308.
- Visuelle Titration, Indikatoren 455, 456.
- Vorlage für Vakuumdestillationen 460.
- Vulkanisierter Kautschuk, Bestimmung des Schwefels 320.
- Wabenhonig, Untersuchung 51.
- Wärmeaustausch bei der calorimetrischen Untersuchung von Brennstoffen, Korrektionswerte 54.
- Wasser, Apparat zur Bestimmung gelöster flüchtiger Lösungsmittel 200. — Destilliertes, Wasserstoff-Ionen-Konzentration 371.
- Wasseraufnahmevermögen von Gelatine, Bestimmung 233.
- Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung 35.
- Wasserstoff, Bestimmung von Spuren Quecksilber 480. — Gehalt an Quecksilber 480.
- Wasserstoffsuperoxyd, Bestimmung 453.
- Wein, Bestimmung der Citronensäure 16.
- Weiße Metalle, Bestimmung des Bleis 257.
- Weizenstärke, Adsorptionsfähigkeit für Jod 457.
- Werkstoffe, Korrosion 58.
- Wismut, Bestimmung mit der Quecksilberkathode 419; maßanalytische Bestimmung 433; Makro- und Mikroschnellbestimmung 260. — Trennung, von Thallium 142; von Cadmium in niedrig schmelzenden Legierungen 469.
- Wolfram, Trennung, von Beryllium 302; von Uran 379.
- Woodsches Licht, Anwendbarkeit 36.
- Xenon, Atomgewicht 358.
- p-Xylenolphthalein 454.
- Xylol, Nachweis 45. — Reinheitsprüfung 312.
- Ytterbium, Trennung von Yttrium, Erbium und Thulium 149.
- Yttrium, Bestimmung in Katanga-pechblende 393. — Trennung, von Gallium 124, 128; von Ytterbium 149.
- Zelle, photoelektrische, Anwendungsmöglichkeiten in der chemischen Analyse 38.
- Zimt, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 223.
- Zink 462. — Bestimmung, als Zinkpyrophosphat bei Gegenwart von viel Natriumchlorid 462; maßanalytische Bestimmung 462, 463; nach Schöffner mit mehrfacher Eisenfällung 463; colorimetrische Bestimmung mit Resorcin 463; von Zink und Calcium in Gegenwart von Blei 465; mit der Quecksilberkathode 418; neben Eisen 422; jodometrische Bestimmung nach dem Ferricyanidverfahren 21; jodometrische Bestimmung, neben Kupfer 164; neben Eisen 165, 169; neben Aluminium 167; neben Kupfer, Eisen und Aluminium 169; neben geringen Mengen Mangan 29; in Gegenwart von Thorium, Molybdän und Uran 30; in Katangaerz 392, 394; in eisenhaltigen Produkten 463; in Kiesen 465; in Arsenopyriten 465; in Flußspaten 465; in Erzen, die Zink in unlöslichen Verbindungen enthalten 465; in australischen Konzentraten 466; in Messing und Rotguß oder anderen zinkhaltigen Legierungen nach dem Oxalat-Permanganatverfahren 466; maßanalytische Bestimmung in Zinkweiß und technischem Chlorzink 466; der Verunreinigung in unreinem Zink 468. — Titration mit Natriumsulfid 463. — Trennung, von Gallium 112, 125; von Indium 130; von Thallium 138, 139; von Titan 213, 215;



- von Beryllium 303; von Eisen 425; von Mangan 425, 426; von Nickel 425, 426, 464. — Handelszink, Untersuchung 468. — Elektrolytzink, Analyse 468. — Zink-Gekrätz, Analyse 468. — Fällung 424.
- Zinkammoniumphosphat, Alkalimetrie 462.
- Zinkhaltige Legierungen, Bestimmung des Zinks 466.
- Zinkoxyd, Nachweis und Bestimmung neben Zinksulfid 463. — Bestimmung in Zinkweiß 466.
- Zinkschutzschicht, Prüfung auf Homogenität und Regelmäßigkeit 63.
- Zinksulfid, Fällung aus Lösungen mit höherem Gehalt an Natriumchlorid 462. — Neutralisation bei der Fällung aus schwach schwefelsaurer Lösung 462.
- Zinkweiß, maßanalytische Bestimmung, des Zinks 466; von Zinkoxyd 466.
- Zinn, Bestimmung in Handelszink 468. — Trennung, von Thallium 143; von Beryllium 305.
- Zinnhaltige Legierungen, Bestimmung des Bleis 257.
- Zinnstein, Nachweis von Germanium 155.
- Zirkon, Bestimmung in Katangapechblende 392, 394. — Trennung, von Gallium 121, 122; von Titan 206; von Beryllium 300, 302, 306.
- Zuckerfreie Extraktstoffe, Änderung bei der Spritung von Traubenmosten 91.
- Zug-Dehnungskurve von Kautschuk, Beeinflussung durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft 320.
-